



8vo. Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales

7 y 8 de septiembre de 2023
Facultad Regional Córdoba

Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Córdoba

8vo. Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales : JIM 2023 / compilación de Roberto Oscar Lucci ; Verónica Rita Elías ; Eliana Gabriela Vaschetto.- 1a ed.- Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Universidad Tecnológica Nacional, 2023.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-950-42-0230-1

I. Ingeniería. I. Lucci, Roberto Oscar, comp. II. Elías, Verónica Rita, comp. III. Vaschetto, Eliana Gabriela, comp. IV. Título.

CDD 620.007

ISBN 978-950-42-0230-1



AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN) no percibe fondos desde los congresos / jornadas, la publicación es gratuita y abierta para eventos realizados u organizados en unidades académicas de la UTN



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional.



8vo. Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales

7 y 8 de septiembre de 2023
Facultad Regional Córdoba

PREFACIO

La Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), junto con la Asociación Argentina de Materiales (SAM), ha organizado el 8vo. Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales JIM 2023, el cual se llevó a cabo los días 7 y 8 de septiembre de 2023.

Este encuentro, propició la interacción entre jóvenes investigadores en materiales de distintas partes del país, fomentando la colaboración, el intercambio de ideas, experiencias y conocimientos. Además, este espacio, presentó grandes oportunidades para dar a conocer los distintos temas de trabajo y establecer lazos con otros jóvenes estudiantes y/o profesionales, desde los inicios de sus carreras de grado y posgrado, ya sea desde el ámbito público como privado.

La presentación de trabajos durante el encuentro fue en forma de pósteres, con tiempos asignados para la defensa de los mismos ante un jurado. Luego, se otorgaron premios para los postulantes en diferentes categorías. Además, los asistentes participaron en conferencias plenarias, dictadas por oradores de importante trayectoria, pertenecientes a distintas áreas del estudio de materiales; tanto del ámbito académico como industrial.

Desde el comité organizador, agradecemos la participación de los asistentes, expositores, disertantes, auspiciantes y a cada uno de los que trabajaron arduamente para la realización de esta 8va. edición del encuentro.

Muchas gracias y los esperamos en el próximo JIM.



Dr. Ing. Roberto Oscar Lucci
Presidente del Comité Organizador
8vo. JIM 2023

Organizan



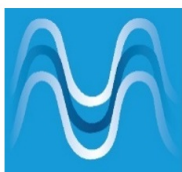
Asociación
Argentina de
Materiales



CINTEMAC



Auspician



LAMARX
Laboratorio de Análisis de Materiales
por Espectrometría de Rayos X



SUDOSILO S.A.



COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente del comité organizador

Dr. Ing. Roberto Oscar Lucci

(Dpto. de Ing. Metalúrgica, UTN-FRC)

Integrantes

Ing. César Roure

(Dpto. de Ing. Metalúrgica, UTN-FRC)

Ing. Santiago Cantero

(Dpto. de Ing. Metalúrgica, UTN-FRC)

Dra. Ing. Bárbara Belén Raggiotti

(CINTEMAC, UTN-FRC)

Mg. Ing. Adrián Segura

(CINTEMAC, UTN-FRC)

Dra. Ing. Verónica Elias

(CITeQ, UTN-CONICET)

Dra. Ing. Eliana Vaschetto

(CITeQ, UTN-CONICET)

COMITÉ CIENTÍFICO

Presidente del comité científico

Dra. Sonia Brühl (CONICET-GIS, UTN-FRCU)

Integrantes

Dra. Alicia Ares

(CONICET-FCEQYN, UNAM)

Dra. María Cecilia Marinelli

(IFIR-CONICET, UNR)

Dra. Ana Velia Druker

(IFIR-CONICET, UNR)

Dra. Eugenia Dalibón

(GIS, UTN-FRCU)

Dra. Ana Florencia Forte Giacobone

(CAC-CNEA, UNTREF)

Dr. Amadeo Daniel Sosa

(INTEMA-CONICET, UNMdP)

Dra. Silvana Sommadossi

(CONICET-FI, UNCOMA)

Dr. Ing. Roberto Oscar Lucci

(Dpto. de Ing. Metalúrgica, UTN-FRC)

Dra. Ing. Verónica Elias

(CITeQ, UTN-CONICET)

Dra. Ing. Eliana Vaschetto

(CITeQ, UTN-CONICET)

Dra. Ing. Bárbara Belén Raggiotti

(CINTEMAC, UTN-FRC)

Mg. Ing. Adrián Segura

(CINTEMAC, UTN-FRC)

Dr. Ing. Luciano Grinschpun

(FCEfyN-UNC)

Dra. Ing. Candelaria Leal Marchena

(CITeQ, UTN-CONICET)

Dra. Romina Ollier

(INTEMA-CONICET)

Dra. Laura Lerici

(CITeQ, UTN-CONICET)

Dra. Carla Fermanelli

(CITeQ, UTN-CONICET)

Dra. Ing. Liliana Pierella

(CITeQ, UTN-CONICET)

Dra. Paula Bercoff

(FAMAF-UNC, IFEG-CONICET)

Disertante

Dr. Gabriel Meyer

(CNEA - CONICET)

“Materiales formadores de hidruro para almacenar, comprimir y/o purificar hidrógeno: un camino desde el laboratorio hasta las aplicaciones industriales”



Técnico Electromecánico (EIS, Santa Fe), Lic. en Física (Instituto Balseiro), Dr. en Física (Instituto Balseiro). Investigador y Tecnólogo de la Comisión Nacional de Energía Atómica, investigador principal del CONICET y profesor en el Instituto Balseiro. Hasta la formación doctoral se dedicó a los semiconductores y posteriormente a los efectos de la reacción de materiales con hidrógeno; estudiando los efectos de la degradación de las propiedades mecánicas de aceros y circonio, para pasar al desarrollo de materiales que permitan almacenar, comprimir, capturar y/o purificar hidrógeno. Es apasionado por el desarrollo de métodos para estudiar los materiales, diseñar y construir los equipos que realicen esos experimentos, así como el soft que los controle. La mayoría de los equipos del laboratorio fueron resultado de esos desarrollos, e incluso han provisto equipos a otros laboratorios del país y del extranjero. Actualmente, está dedicado a resolver problemas de la industria, a partir del asesoramiento, diseño de procesos y construcción de los equipos que posibiliten las soluciones. Está asistido por un grupo de trabajo que incluye físicos, químicos, ingenieros mecánicos, diseñadores industriales y técnicos de diferentes formaciones.

Durante 25 años, efectuó gestión mientras investigaba, fue gerente de Investigación Aplicada en el Centro Atómico Bariloche, jefe de Fisicoquímica de Materiales, miembro del Directorio del CIT Chubut, vicepresidente de la Fundación Balseiro, miembro de comisiones de CONICET, entre otras. Fue autor de unos 130 artículos científicos, realizó más de 250 presentaciones en congresos, participó en más de 200 informes técnicos a clientes o internos, autor de 5 patentes y director de la mayoría de los 52 proyectos ejecutados al presente. Dirigió 25 tesis de grado, 6 de maestría y 12 doctorales de estudiantes de Física, Ingeniería Mecánica, Nuclear y de Sistemas.

Fuera del laboratorio, durante casi 30 años tuvo una pequeña empresa dedicada al diseño de redes de agua potable para los barrios de Bariloche: bombeo, almacenamiento y distribución, así como la administración del suministro. Esto, no sólo resultó su principal ingreso económico, sino que le permitió entender las reglas de juego del sector privado, algo que resulta fundamental para poder transferir conocimiento hacia fuera de una institución científica.

La vida no es sólo trabajo: Además, disfruta su vida en compañía de Adri, mis 3 hijos y sus 2 hijos, viajando por lugares que tengan más naturaleza que edificios, caminando por la montaña, jugando al fútbol o esquiando (si las rodillas se lo permiten), o iniciando recientemente nuevas actividades como agility.

Disertante

Mgtr. Hugo Mendieta

(EOS GmbH – Electro Optical Systems)

“Aplicaciones y materiales industriales para el Sinterizado Selectivo por Láser (SLS) en manufactura aditiva”



Hugo Mendieta, es Ingeniero Industrial y ex becario Fulbright con maestría en Ingeniería Industrial y de Sistemas, con especializaciones en Fabricación Aditiva y Sustentabilidad en la Universidad de Texas, y certificaciones internacionales como Graduate Certification in Additive Manufacturing por MIT e International Associate in Systems Engineering por INCOSE. Habiendo iniciado su carrera en EOS (Electro Optical Systems) en Austin, Estados Unidos. Hugo, actualmente se desempeña como el Manager de Aplicaciones y Materiales para la división de polímeros especializados-ALM-para Europa y el resto del mundo, en los headquarters de EOS, con base en Múnich, Alemania.

Entre los pasatiempos de Hugo destacan: dibujar y pintar con distintas técnicas, incluyendo óleo y acuarela, tocar guitarra y otros instrumentos de cuerdas, viajar, jugar fútbol y hacer deportes. Como nota, Hugo es un ferviente hincha de la selección argentina de fútbol.

Disertante

Dra. Paula Bercoff
(FAMAF-UNC, IFEG-CONICET)

“Arreglos ordenados de nanohilos bimetálicos: cómo la anisotropía de forma in luye en las propiedades magnéticas y cómo aprovechar estos sistemas para aplicaciones tecnológicas”



Paula Bercoff es Licenciada y Dra. en Física de la Universidad Nacional de Córdoba, de donde recibió su diploma en el año 2000. En la actualidad, es Profesora Titular en la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FAMAF-UNC) e Investigadora Principal del CONICET. Se ha desempeñado como Vicedirectora del Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET) entre 2017 y 2021, y es Responsable del Grupo Ciencia de Materiales de la FAMAF desde 2016. Es y ha sido directora de varias tesis de grado y posgrado, investigadores jóvenes y de proyectos de investigación financiados por distintas instituciones (UNC, CONICET, FONCYT). Comenzó su carrera profesional trabajando con nanopartículas de ferritas y óxidos magnéticos, sistemas que captan su interés hasta hoy. Desde hace algunos años, también se dedica al estudio de nanoestructuras magnéticas de baja dimensionalidad, como nanohilos y láminas delgadas. Sus temas de interés incluyen caracterización y determinación de los mecanismos de magnetización de materiales magnéticos nanoestructurados, propiedades magnéticas de cerámicos y compuestos, síntesis y caracterización de nanoestructuras para diferentes aplicaciones. Paula se ha vinculado con diversos grupos de investigación, afines a sus intereses, con quienes consiguió afianzar vínculos que le permiten trabajar en colaboración y realizar estadias de investigación en laboratorios de otros centros nacionales e internacionales.

Disertante

Dr. Pablo Bejarano
(PYROTEK INC.)

“Aluminio, potenciales usos y aspectos a respetar para obtener piezas fundidas de alta calidad”



Ingeniero en Materiales, egresado en el Instituto Sábato en 2009. Desde ese entonces, su vida transcurrió en diferentes ámbitos ligados a la ingeniería. INVAP con materiales nucleares (Argentina) y ADVENT con generación de hidrogeno (Grecia), fueron sus primeras experiencias. Entre 2013 y 2017 realizó un PhD en el INSA de Toulouse (Francia), utilizando simulaciones por elementos finitos y métodos estadísticos para validar modelos.

Actualmente, trabaja en Pyrotek INC, brindando soporte técnico a diferentes productores y usuarios del aluminio, a través de un enfoque comercial y en gestión de proyectos de ingeniería. En forma paralela, desde 2018, es docente de la cátedra de Conocimiento de Materiales en la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Chubut. Desde diciembre de 2022 es investigador en UTN, certificado, además, en PMP (Project Management Professional).

Puede comunicarse en forma fluida en idioma inglés y francés, con conocimientos de italiano y portugués. Es curioso y difícilmente se detenga en continuar su búsqueda de nuevos desafíos. Su autodefinición es muy simple y compleja a la vez: perseverancia.

Desde 2011, cada paso que dio, fue acompañado de su esposa e hijos, que fueron sumándose en esta aventura, siendo un gran soporte en cada “capítulo” de su vida

Disertante

Mgtr. Jerónimo Colazo

(SUDOSILO S.A.)

“Nitrurado y revestimientos por PVD: aplicaciones industriales y sus beneficios”



Jerónimo Colazo tiene 29 años y es egresado de Ingeniería Metalúrgica en la UTN-FRC en el año 2017. Además, posee un MBA de la escuela de graduados de la Facultad de Ciencias Económicas-UNC, en la cual me gradué en el año 2022. Desde su paso por la UTN-FRC, dedicó una buena parte de su tiempo a la investigación sobre materiales y procesos metalúrgicos. En ese entonces, participó en dos proyectos: Desarrollo de Biomateriales Base Titanio y Reciclado de Chatarra Electrónica para la Obtención de Au, Ag y Cu. Actualmente, se encuentra desarrollando funciones en la Gerencia de Producción de la Empresa SUDOSILO S.A., empresa líder a nivel nacional en Tratamientos Térmicos e Ingeniería de Superficies. Allí, continúa su vocación por la innovación y la investigación, la cual está actualmente enfocada en la mejora e implementación de tecnologías de vanguardia para los procesos de Nitruración, Revestimientos en PVD y Temple por Inducción.

Disertante

Ing. Alejandra Jewsbury
(UTN-FRC)

“Una mirada de la Universidad desde
la perspectiva de género”



Alejandra Jewsbury es Ingeniera en Sistemas de la Información y Docente en la UTN-Facultad Regional Córdoba. Es investigadora Cat. III y C. Ha participado y dirigido proyectos de investigación en temáticas de educación e inserción tecnológica, en estudios de inclusión universitaria y en formación por competencias, entre otras. Profesionalmente, me gustan las tareas de análisis de sistema y me considero una analista en todo momento del entorno donde vivo. Soy mamá de Joaquín que tiene 18 años. Me gusta escribir y lo hago todos los días, escribo microrrelatos y cuentos un poco más largos. Soy inquieta y disminuir mi procrastinación es mi mayor desafío.

Disertante

Dra. Nora Pellegrini

(IFIR-CONICET, UNR)

“¿Qué esperar con una Carrera Científica? – Mesa Redonda”



Nació en Rosario en 1965, hija de padres rosarinos y madre de 3 rosarinos. Toda su carrera la hizo en la educación pública, escuelas y Universidad, siempre en Rosario. Se recibió de Licenciada en Física en los 80s y en 1994 se doctoró en Física en la UNR. Los temas que trabajó siempre estuvieron vinculados a la Ciencia de los Materiales, especializándose en técnicas de Sol-gel para la deposición de películas cerámicas inorgánicas con variadas propiedades, desde protectoras, anticorrosivas, reforzadoras mecánicas, ópticas específicas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, fotocatalíticas, biosidas, entre otras. Además, siempre dentro del ámbito de la ciencia de los Materiales, se especializó también en la obtención, caracterización y aplicaciones de nanopartículas metálicas, semiconductoras, mixtas y ferroeléctricas, usando rutas siempre diseñadas en su laboratorio. Esa experiencia sirvió para el diseño de materiales compuestos de matriz inorgánica con nanopartículas en su interior, aprovechando la potencialidad que la nanociencia ofrece de cambiar o potenciar propiedades de los materiales. Actualmente, dirige el Laboratorio de Materiales Cerámicos del Instituto de Física de Rosario, UNR-CONICET, es Investigadora Independiente de CONICET y Profesora Titular Exclusiva en la Facultad de Cs. Exactas Ingeniería y Agrimensura de la UNR. Además, ha sido Consejera Directiva de la FCEIyA por muchos años y desde 2019 es Directora de la Carrera de Doctorado en Física. Por último, cabe mencionar que en CONICET se encuentra como Coordinadora de la Comisión de Ingeniería y Tecnología de Materiales (KA6) para promociones, informes y proyectos, desde marzo 2022 y miembro del CD de la SAM desde 2022. Como hobby se dedica a la actividad coral y su espíritu en defensa de los derechos de los docentes y los ciudadanos no lo abandona nunca, con su militancia política y sindical, en defensa de la educación pública, de un patria justa, soberana, que respete los DDHH y bregando por una distribución justa de la riqueza.

Disertante

Dra. Sonia Brühl
(CONICET-GIS, UTN-FRCU)

“Sumate a la SAM – Asociación Argentina de Materiales”



Doctora en Física (UNR), Investigadora del Conicet e Investigadora de la UTN, con cargo de Prof. Titular con Dedicación Exclusiva en la Facultad Regional Concepción del Uruguay, donde dirige el Grupo de Ingeniería de Superficies. Desde 2022 es Presidenta de la Asociación Argentina de Materiales. – SAM y Directora del Programa de Materiales de la UTN. Divorciada y sin hijos, tiene 56 años, es una amante de su libertad, le encanta la ciencia y la investigación, le fascina hablar de física y de materiales, y conocer gente nueva. Viajar es una pasión, compartir ratos con amigos, al aire libre, disfrutar de la naturaleza y también del pulso de las grandes ciudades del mundo. Le gusta el deporte en general, y disfruta de series y películas de ciencia ficción y policiales. Es fan de Avengers, Star Trek y Game of Thrones

Premios



MEJORES TRABAJOS DE NANOTECNOLOGÍA

“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MOLÉCULAS AUTOENSAMBLADAS DE 3-AMINOPROPILTRIEOXISILANO (APTES) SOBRE SUPERFICIES DE ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO (ITO) MEDIANTE EL EMPLEO DE DISTINTAS METODOLOGÍAS”

Eyleen Olate

“PREPARACIÓN DE UN SÓLIDO MESOPOROSO RENOVABLE PARA SU APLICACIÓN COMO BIOCATALIZADOR EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE VINILO CON ALCOHOL ISOAMÍLICO”

German Carrillo



MEJOR TRABAJO EN CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

“CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UNIONES SOLDADAS DE ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO PARA INDUSTRIA ALIMENTICIA”

Fiamma Gómez



MEJOR TRABAJO DE INVESTIGACIÓN O DESARROLLO DE FIN DE CARRERA DE GRADO

“EFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO EN LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA IN SITU EN CINTAS POLICRISTALINAS DE Cu-Al-Be”

Gonzalo Benítez

“RECICLADO DE ALEACIONES Sn-Pb A PARTIR DE ESCORIAS PROVENIENTES DEL PROCESO DE SOLDADURA DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS”

Guillermo Mayorga



MEJOR TRABAJO REALIZADOS POR UNO O MÁS ESTUDIANTES DE GRADO

“REVALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE CUERO EN TABLEROS DE PARTÍCULAS”

Solange Nicole Aigner



MEJOR TRABAJO PROFESIONAL, DE INVESTIGACIÓN O DESARROLLO, REALIZADOS POR JÓVENES PROFESIONALES QUE NO SE ENCUENTREN REALIZANDO UN POSGRADO

“INFLUENCIA DE LAS ANISOTROPIAS DE FORMA Y MAGNETOCRISTALINA EN LA SUSCEPTIBILIDAD DINÁMICA DE NANOHILOS DE COBALTO”

Martín Ignacio Broens



MEJOR TRABAJO DE INVESTIGACIÓN O DESARROLLO REALIZADOS EN EL MARCO DE LA EJECUCIÓN DE UN POSGRADO (ESPECIALIZACIÓN, MAESTRÍA, DOCTORADO)

“ADHESIÓN Y COMPORTAMIENTO AL DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS DE Cr/CrN MONO Y MULTICAPA DEPOSITADOS POR PVD SOBRE ACERO AISI 4140 NITRURADO”

Ana Justina Maskavizan

Cronograma

Horario	Miércoles 6	Jueves 7	Viernes 8
8:00 hs		Acreditaciones - Lugar: Auditorio Ing. Héctor Aiassa	
8:30 hs a 9:30 hs		Acto de apertura	Receso
9:30 hs a 10:30 hs		Materiales formadores de hidruro para almacenar, comprimir y/o purificar hidrógeno: un camino desde el laboratorio hasta las aplicaciones industriales Dr. Gabriel Meyer	Aluminio, potenciales usos y aspectos a respetar para obtener piezas fundidas de alta calidad Dr. Pablo Bejarano
10:30 hs a 11:30 hs		Coffee break	Coffee break
11:30 hs a 12:30 hs		Aplicaciones y materiales industriales para el Sinterizado Selectivo por Láser (SLS) en manufactura aditiva Mgr. Hugo Mendieta	Nitrurado y revestimientos por PVD: aplicaciones industriales y sus beneficios Mgr. Jerónimo Colazo
12:30 hs a 13:30 hs		Arreglos ordenados de nanohilos bimetalicos: cómo la anisotropía de forma influye en las propiedades magnéticas y cómo aprovechar estos sistemas para aplicaciones tecnológicas Dra. Paula Bercoff	Una mirada de la Universidad desde la perspectiva de género Ing. Alejandra Jewsbury
13:30 hs a 15:00 hs		Receso para almuerzo	Receso para almuerzo
15:00 hs a 16:00 hs		Sesión de Pósteres	Sesión de Pósteres
16:00 hs a 17:00 hs	Acreditaciones Lugar: CINTEMAC		¿Qué esperar con una Carrera Científica? Mesa Redonda Dra. Nora Pellegrini
17:00 hs a 18:00 hs			Sumate a la SAM (Asociación Argentina de Materiales) Dra. Sonia Brühl
18:00 hs a 19:00 hs		Receso	Acto de cierre y entrega de premios
19:00 hs a 20:00 hs			
20:00 hs a 21:00 hs		Agasajo de camaradería	

Contenido

Metales y Aleaciones

Preparación de muestras de calibración de Hidrógeno para imágenes con neutrones en dos aleaciones de TiAl6V4 con diferentes procesos de fabricación..... Pág.32
Thomas. M. Brizuela y Luciano. P.Gonzalez

ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE ACEROS COLADOS DE ALTO SILICIO TRATADOS TÉRMICAMENTE MEDIANTE TEMPLE Y PARTICIÓN (QUENCHING AND PARTITIONING)..... Pág.34
N. Ispizua, R. Dommarco y N. Tenaglia

INSTALACIÓN DE CELDAS CALIENTES PARA ESTUDIO DE MATERIAL IRRADIADO EN CNEA..... Pág.36
Maria Vanessa Lopez Freitez, Héctor Calabroni, Julio Fabián, Nora Loureiro y Oscar Novara

UNA SOLUCIÓN COMPLETAMENTE ANALÍTICA PARA PROBLEMAS DE TRANSFERENCIA DE CALOR POR ADVECCIÓN-DIFUSIÓN 1-D CON CAMBIO DE FASE SÓLIDO \leftrightarrow LÍQUIDO NO ISOTÉRMICO..... Pág.38
J. C. Álvarez Hostos, M. Mascotto, B. Tourn y J. Zambrano

EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DE ACEROS MARTENSÍTICO-FERRÍTICOS 9%Cr EN TRATAMIENTOS TÉRMICOS RELACIONADOS CON OPERACIONES DE FABRICACIÓN O SERVICIO..... Pág.41
N. Iriberry y M. A. Duran

ESTUDIO DE LA DISMINUCION DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACION DEL ACERO HP A TEMPERATURA Y TENSION ESPECIFICA Pág.44
C. Nacud , C. Sepúlveda , R. Molina y L. Moro

CREEP EN ALEACIONES BASE NIQUEL..... Pág.47
F. Vazquez, J. Azcárate, G Gonzalez y L Moro

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE NANOHILOS CILÍNDRICOS DE CoPt Pág.50
Martina Arce, M. del Carmen Aguirre, Julieta S. Riva y Paula G. Bercoff

CARACTERIZACIÓN DE UNIONES TLPB IN718/BNi-2/IN718 Y SU INTERACCIÓN CON UN MEDIO AGRESIVO Pág.53
G. Cofre, M. Saugo , D. García, C. Morell, C. Poletti y S. Sommadossi

ACEROS CON MUY ELEVADO CONTENIDO DE MANGANESO DE USO EN MINERÍA: MECANISMOS DE RESPUESTA AL DESGASTE ABRASIVO Pág.56
M. Doldán. M. Ohanian, S. Brühl y M. Duarte

ESTUDIO MACROESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL EN ALEACIONES HIPOEUTECTICAS AL-SI SOLIDIFICADAS DIRECCIONALMENTE Pág.59
E. R. Ibáñez, C.D. Rodríguez, P. R. Alonso y A. E. Ares

CARACTERIZACIÓN DEL ESTADO DE RECEPCIÓN DE UN ACERO SA 508 GR. 3 CL.1 EN UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO USANDO ELECTRONES RETRODIFUNDIDOS..... Pág.62
P. Peláez, E. F. Cubilla Ríos, C. A. Danón y C. P. Ramos

CONFORMADO DE BARRAS DE Ag-In-Cd PARA PROYECTO CAREM-25 Pág.65
M.J. Todarelli, S.V. Ilarri, M.A. Acosta, C.N. Aderete, S.J. Alvarez Borzino y G.D. El Bis

ESTIMACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN DE ALEACIONES DE Zr-Nb-Ta MEDIANTE DSC PARA LA EXPLORACIÓN DEL DIAGRAMA TERNARIO Pág.67
D. P. Quirós, P. R. Alonso, P. A. Ferreirós, S. J. Alvarez Borzino y G. D. El Bis

DESARROLLO DE EQUIPO DE MICRO ENSAYOS DE TRACCIÓN PARA MATERIALES DE USO NUCLEAR (ALEACIONES DE ZIRCONIO)..... Pág.70
A. Bonelli Toro, J. Villasante, S. Ilarri, S. Borzino, G. Elbis, C. Alderete, P. Quiroz, F. Ruiz Gale, R. Romero, H. Sosa y P. Alonso

ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE TUBOS DE LATÓN ALMIRANTAZGO CON DEFECTOS A UTILIZAR PARA EL RETUBADO DE UN INTERCAMBIADOR DE CALOR Pág.72
B. Bosco Ackerman, M. Kappes, M. Rodríguez, M. J. Arias y M. Chocrón

ESTUDIO DE TRANSFORMACIONES ISOTÉRMICAS Y ENFRIAMIENTO CONTÍNUO EN UN ACERO SA 508 GRADO 3 CLASE 1..... Pág.75
M. Iofrida, G. Zbihlei, M. Luppo y A. Danón

Polímeros

CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE ESTRUCTURAS DE IMPRESIÓN 3D EN ÁCIDO POLILÁCTICO SOBRE DISCOS ABRASIVOS Pág.78
L. G. Quiroga, C. De Antoni, E. O. Costa, L. A. Ferreira, S. Cancellare, V. Martyntenko y M. Zanin

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE IONENOS DERIVADOS DE IMIDAZOL COMO MATERIALES DE CAMBIO DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN DISIPADORES DE CALOR Pág.81
C. Arriaza-Echanes, D. Coll y P. Ortiz

RECUBRIMIENTOS AUTORREPARABLES INNOVADORES DESARROLLADOS A BASE DE VITRIMEROS EPOXI-AMINA-ÁCIDO CATALIZADOS IN SITU..... Pág.84
T. Byrne, I. Cuellar, F.I. Altuna y C.E. Hoppe

POLIMERO AUTOREPARABLE A BASE DE EPOXI MODIFICADO CON AZOBENCENO Y ACTIVADO POR LUZ ULTRAVIOLETA. Pág.86
G. Campos, V. Pettarin, M. J. Galante y I. Zucchi

CONTROL DE PERMEABILIDAD EN COMPUESTOS POLIMÉRICOS CON PROPIEDADES DE BARRERA Pág.89
P. Tomba y R. Demoor

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLIMERO CONDUCTOR - POLIANILINA(PANI) Pág.92
C. Espinoza, J. Rukavina, J. C. Apesteguy, C. Di Stefano (1), F. Reina y F. Molinari

ANÁLISIS DEL MECANISMO DE REVERSIBILIDAD DE URETANOS EN MATRICES VITRIMÉRICAS Pág.95
J.M. Herrera, A. Bonacini, M.E. Penoff, C. Hoppe, M.J. Galante y F.I. Altuna

RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES DE BAJA ENERGÍA SUPERFICIAL Y MOJABILIDAD REVERSIBLE POR FOTO-ISOMERIZACIÓN Pág.97

J.M. Herrera, M.E. Penoff y M.J. Galante

INFLUENCIA DE FIBRAS NATURALES CORTAS EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE COMPUESTOS DE ÁCIDO POLILÁCTICO Pág.99

C. Ramírez, E. Agalotis y V. Pettarin

SÍNTESIS DE ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN SOSTENIBLES ACRÍLICOS VÍA EMULSIÓN SEMIBATCH Pág.101

L. Teper Marinelli, R. Ruseckaite y E. Ciannamea

REVESTIMIENTOS DE POLIURETANOS EN DISPERSIÓN ACUOSA (WBPU) AUTORCURATIVOS A BASE DE ACEITE DE RICINO PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN Pág.103

D. Villca, A. Costa, M. Aranguren, V. Mucci y J. Brancart

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO UTILIZANDO GLICEROL O SORBITOL COMO PLASTIFICANTES Pág.105

L.B. Malbos, M.L. Iglesias-Montes, I.T. Seoane, V.P. Cyras y L.B. Manfredi

CINÉTICA DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE MEZCLAS DE PLA/PHB COMPLETAMENTE BIODEGRADABLES Y DE BASE BIOLÓGICA Pág.107

M.L. Iglesias-Montes, D.A. D'Amico, L.B. Malbos, I.T. Seoane, L.B. Manfredi y V.P. Cyras

Cerámicos, Refractarios y Vidrios

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN CERÁMICOS MAGNÉTICOS PERTENECIENTES AL SISTEMA $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ Pág.111

E. Nishi, M. Castro y J. Camargo

ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA DINÁMICA DE OXIGENACIÓN DEL SUPERCONDUCTOR $YBa_2Cu_3O_{x+6}$ A TEMPERATURA CONSTANTE Pág.114

A. Páez y R. F. Luccas

Materiales compuestos

REVALORIZACION DE RESIDUOS DE CUERO EN TABLEROS DE PARTICULAS Pág.118

S. Aigner, F. García, A. Bacigalupe, M. Escobar, A. Bonfranceschi Barros y M. Mansilla

EVALUACIÓN DE MATERIALES CON SHEAROGRAFÍA DIGITAL COMO MÉTODO DE ENSAYO NO DESTRUCTIVO Pág.121

I. Funes, C. R. Romero, M. F. Ruiz Gale y H. Sosa

MICOARQUITECTURA: AVANCES EN LA CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE RESIDUOS ORGÁNICOS AGLOMERADOS CON HONGOS Pág.124

N. Fernandez, R. Gaggino, J. Kreiker, L. Peisino y M. Positieri

DESARROLLO DE ÁLABES EN AEROGENERADORES DE EJE HORIZONTAL DE BAJA POTENCIA, EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS Pág.127

M. J. Ganiele, L. Ponzoni, M. Moreno y N. Daverio

ESTUDIO DE NANOREFUERZOS APLICADOS A UNA RESINA EPOXI Pág.130
I. Herold, D. Lamas, A. Bacigalupe, M. Escobar, A. Hazarabedian y M. Mansilla

DESARROLLO DE ÁLABES PARA AEROGENERADORES SAVONIUS, EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS Pág.133
S. Montenegro, L. Ponzoni, N. Daverio y M. Moreno

ESPUMAS DE MICELIO A BASE DE CÁSCARA DE MANÍ Y FIBRA DE CÁÑAMO. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN EN LAS PROPIEDADES. Pág.136
Picco, Camila y Silvina Regenhardt

MATERIAL COMPUESTO BIOBASADOS CON MATRIZ DE ALMIDÓN DE MANDIOCA Y REFUERZO DE FIBRA DE CÁÑAMO Y CÁSCARA DE NARANJA..... Pág.139
Picco, Camila, Maria Cristina Inalbon y Silvina Regenhardt

INFLUENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE MONTMORILLONITA EN LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA DE BIOPOLÍMEROS A PARTIR DE ALMIDÓN DE IPOMOAE BATATAS L..... Pág.142
M. Gutiérrez, M. Medina Pérez, B. Cosatti y G. Corbino

FABRICACIÓN DE FILAMENTO DE PA6 REFORZADO CON 40 % DE FIBRA DE CARBONO PARA APLICACIONES EN MANUFACTURA ADITIVA POR FDM Pág.145
M. Aragonéz, C. del Río, C. Roure, P. Lerman y R. Lucci

Procesamiento y caracterización de materiales

MÉTODOS DE INSPECCIÓN, ENSAYOS, ANÁLISIS Y ESPECIFICACIONES PARA PROLONGAR LA VIDA UTIL EN SERVICIO DE ACUMULADORES DE ENERGÍA SOLAR TÉRMICA (AEST) Pág.149
S. Farías Padilla, J. Baldo, J. Costa, N. Ártico, J. Gozalvez, A. Domínguez y G. Garrido

RENOVACIÓN DE UN HORNO PARA CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES..... Pág.152
A. Fariñas, C. Anello, L. Attorresi, R. Sanabria, H. Yevara, F. Saldaña y C. Rivero

EFFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SOLDADURA SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECARGUES DE ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX Pág.154
I. Pavicic, J. Martínez, S. Zappa, H. Svoboda y H. Pérez

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN SOLDADURAS SEMIAUTOMÁTICAS POR DOBLE ARCO PULSADO DE UNIONES DISIMILES EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS, LEAN DÚPLEX Y DÚPLEX..... Pág.157
I. Pavicic, J. Martínez, G. Gonzales, M. Zalazar, S. Zappa, H. Svoboda y H. Pérez

SISTEMA DE ADQUISICIÓN Y CONTROL DE TRIBÓMETRO PIN-ON-DISK Pág.160
L. Quiroga, M. Molina, N. Urbano Pintos, V. Martinenko y M. Zanin

EFFECTO DE LA ASIMETRÍA DE CARGA EN LA DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE INTENSIDAD DE TENSIONES (KI) EN PROBETAS DE DOBLE TORSIÓN..... Pág.162
Jazmín Guerendiain, Sebastián A. Alé, Leandro N. Bianchi, Fabián J. Antinao Fuentealba, José L. Otegui y Gustavo L. Bianchi

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE PA6 REFORZADO CON 40 % DE FIBRA DE CARBONO PROCESADO POR MANUFACTURA ADITIVA FDM Pág.164

C. del Río, M. Aragonez, C. Roure, P. Lerman y R. Lucci

CARACTERIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN CU-BE-CO Pág.167

G. F. Díaz, A. L. Cozzarin, L. Feloy, F. Ruiz Díaz, J. L. Lacoste, D. Tovio, C. Alvarez y E. G. Maffia

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LA SÍNTESIS DE ÓXIDOS CUATERNARIOS DE Cu-Zn-Mg-Al PARA LA VALORIZACIÓN DE GLICEROL Pág.169

D. S. Argüello, K. D. Santos, G. A. Eimer, N. F. Bálsamo y M. E. Crivello

CARACTERIZACION MECÁNICA DE TABLEROS REALIZADOS CON HARINA DE INSECTO.....Pág.172

F.D. García, S.N. Aigner, A. Luna, M.M. Escobar, M.A. Mansilla y A. Bacigalupe

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ COMO RED HUÉSPED PARA SU APLICACIÓN EN DOSIMETRÍA Pág.175

O. Gomez, J. Tasca, F. Ortega y M. Santiago

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TETRABOARD: UN MATERIAL PROMETEDOR PARA APLICACIONES SUSTENTABLES Pág.177

F. Morales, A. Costantino, E. Rodriguez y V. Pettarin

CARACTERIZACIÓN MICROGRÁFICA DE FILAMENTOS OBTENIDOS POR EXTRUSIÓN DE PA6 REFORZADOS CON 40 % DE FIBRA DE CARBONO..... Pág.180

C. Roure, C. del Río, M. Aragonez, P. Lerman y R. Lucci

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE ARCILLAS NATURALES DE LA PROVINCIA DE SAN LUIS..... Pág.183

D. B. Tagua*, B. P. Barbero y J. A. González

ESTUDIO DEL CURADO DE UNA MATRIZ EPOXI UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO Pág.186

F. Urrutipi, E. Mikkelson, A. Kang y M. Actis

TÉCNICA DE ENSAYO MECÁNICO DE MUESTRAS REDUCIDAS EN MASA..... Pág.189

Luciano Attorresi, Ricardo Sanabria, Axel Fariñas y Carlos Daniel Anello

ANÁLISIS COMPLETO DE DEPÓSITO EN FILTROS DEL SISTEMA DE REFRIGERACIÓN DEL ESTATOR DE UNA CENTRAL NUCLEAR..... Pág.192

A. Drazer, A. Kinbaum, B. Bosco Ackerman, M. J. Arias y M. Chocrón

Tecnología de Superficies, Tratamientos Térmicos y Transformaciones de Fases

COMPARACIÓN DE PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS DE TiAlN DEPOSITADOS EN ACERO MARTENSÍTICO AISI 420 MEDIANTE PVD POR ARCO CATÓDICO Y MAGNETRON SPUTTERING Pág.196

Franco Fleitas y Eugenia Dalibón

COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO AL DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS DE AlCrN Y TiAlN DEPOSITADOS POR PVD SOBRE ACERO AISI 4140 Pág.199

S. A. Pesce y A. J. Maskavizan

COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS AlCrN y TiAlN DEPOSITADOS SOBRE ACERO AISI 420 Pág.202
Tomás Källsten y Eugenia Dalibón

ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE UN ACERO INOXIDABLE MARTENSÍTICO NITRURADO Y NITROCARBURADO ASISTIDO POR PLASMA Pág.205
L. Munar y E. Dalibon

ADHESIÓN Y COMPORTAMIENTO AL DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS DE Cr/CrN MONO Y MULTICAPA DEPOSITADOS POR PVD SOBRE ACERO AISI 4140 NITRURADO Pág.208
A. J. Maskavizan, S. P. Brühl, A. B. Márquez y E. L. Dalibón

METALOGRAFÍA COLOR PARA IDENTIFICAR, CUANTIFICAR Y CALIFICAR EL TRATAMIENTO DEL NITRURADO EN VÁLVULAS DE USO AUTOMOTRIZ Pág.211
A. Montoya, C. Acuña, J. Cáceres, Y. Durand, N. Artico, J. Baldo y P.M. Lerman

ESTUDIO DEL DESGASTE DEL ACERO COLADO DE ALTO SILICIO, CON TRATAMIENTO POR RECOCIDO, NORMALIZADO, AUSTEMPERADO Y TEMPLE Pág.214
S.Y. D'Amico, R.C. Dommarco y N. Tenaglia

EFFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO EN LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA IN SITU EN CINTAS POLICRISTALINAS DE Cu-Al-Be. Pág.217
Gonzalo Benitez

CARACTERÍSTICAS DE LA TRANSFORMACIÓN DE FASE $\beta \rightarrow \alpha$ DURANTE EL ENFRIAMIENTO CONTINUO DE LA ALEACIÓN ZIRCALOY-4 Pág.220
R. Leopold, Z. Celiz Oroza y A. Danón

EFFECTO DEL PRE-TRATAMIENTO EN SUSTRATO DE VIDRIO EN LA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE Fe₃O₄ MEDIANTE LA TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT Pág.223
V. Daboin, E. D Farias., J. S. Riva. y P. G. Bercoff .

ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN ALEACIONES Fe-C-Si Y Fe-C-Si-Mn COLADAS SOMETIDAS A TRATAMIENTOS DE TEMPLE Y PARTICIÓN (QUENCHING AND PARTITIONING) Pág.226
M.P. Gonzalez, R. Boeri y D.O. Fernandino

Soldadura y Fundiciones

INFLUENCIA DE VARIABLES EN EL PROCESO PROJECTION FRICTION STIR SPOT WELDING EN CHAPAS DE ACERO AL CARBONO Pág.230
E. Acosta, G. Lombardo, M. J. Castillo y A. Mateos

EFFECTO DEL CONTENIDO DE N₂ EN EL GAS DE PROTECCIÓN SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE SOLDADURAS DE ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX EMPLEANDO EL PROCESO GMAW - DP Pág.233
G. González, S. Zappa y M. Zalazar

ANÁLISIS DE LAS TÉCNICAS DE ENSAYOS UTILIZADAS EN SOLDADURAS POR PUNTOS EN FASE SÓLIDA APLICADAS AL DESEMPEÑO A FATIGA..... Pág.236
G. Lombardo, A. Mateos, M.J. Castillo y M.D. Chapetti.

Simulaciones

IDENTIFICACIÓN DE ZONAS DE GRAN DEFORMACIÓN EN ALABE DE MOLINOS EOLICOS POR ELEMENTOS FINITOS EN CONDICIONES DE VIENTOS DE CHUBUT Pág.240
T. Monzón y P. Bejarano

MODELADO DE PARÁMETROS Y CINÉTICAS DE CARGA-DESCARGA EN CELDAS DE ION LITIO Pág.243
S. Bortulé, S. Gómez, J.J. Acosta, R. Weht, V. Vildosola y F.D. Saccone

CALIBRACIÓN Y ANÁLISIS DE LA SENSIBILIDAD DE PARÁMETROS EN UNA SIMULACIÓN DE DINÁMICA MOLECULAR PARA UNA ALEACIÓN DE Ni-Al..... Pág.245
F. Arriaga, O. Fornaro y F. Lanzini

SIMULACIÓN DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA EN ALEACIÓN MEMORIA DE FORMA..... Pág.247
Juan Cassinerio y Cesar E. Sobrero

MODELO DE PRIMEROS VECINOS PARA PREDECIR ESPECTROS DE RMN DE ⁷Li EN ÁNODOS DE SILICIO Pág.249
F. Fernandez, J. Brizuela, M. Otero, B. Oviedo, D. Barraco, A. Paz y E. Leiva

SIMULACIÓN DE PASTILLAS DE UO₂ DOPADAS CON CR₂O₃ PARA COMBUSTIBLES NUCLEARES DE TECNOLOGÍA AVANZADA..... Pág.252
M. E. Loza Peralta, M. R. Lemes Lapasta y A. Soba

MODELADO DEL COMPORTAMIENTO DEL HIDRÓGENO EN VAINAS DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES Pág.255
F. Rotea, E. Goldberg, M. E. Cazado, M. Loza Peralta y A. Soba

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS NO SINGULARES Pág.258
Leandro N. Bianchi, Lucas M. Suárez, Jazmín Guerendiain, Fabián J. Antinao Fuentealba y José L. Otegui

PROPIEDADES ESTÁTICAS Y DINÁMICAS DE NANODOTS DE COBALTO EN ARREGLOS HEXAGONALES Pág.261
F. Mélica, E. Saavedra, J. Escrig, N. Bajales, O. Linarez Pérez y D. M. Arciniegas Jaimes

INFLUENCIA DE LAS ANISOTROPIAS DE FORMA Y MAGNETOCRISTALINA EN LA SUSCEPTIBILIDAD DINÁMICA DE NANOHILOS DE COBALTO Pág.264
M. I. Broens, E. Saavedra, F. Pusiol, N. Bajales Luna y J. Escrig

Materiales de Construcción Civil y Vial

PROCESO DE DEMARCACIÓN CON LÁSER DE POTENCIA SOBRE HORMIGÓN Pág.268
A. Benitez, A. Gotte y F. Vincitorio

MORTEROS CON ADICIÓN DE FIBRAS RECICLADAS. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO Pág.271

L. Ceballos, B. Fulginiti, A. Albaretto y F. Bossio

CORROSIÓN INDUCIDA POR CARBONATACIÓN EN PROBETAS DE MORTERO Y RELACIÓN ENTRE PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS Pág.274

J. I. Carricondo, E. D. Gomez, S. B. Farina y G. S. Duffó

CARACTERIZACION DE HORMIGONES REFORZADOS CON FIBRAS DE ACERO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA Pág.277

E. D. Gomez, D. Monetti, J.I. Carricondo, D. R. Vazquez, R. Zerbino y G. S. Duffo

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOARCILLAS SOBRE LA RESISTENCIA AL ENVEJECIMIENTO Y ESTABILIDAD AL ALMACENAMIENTO DE ASFALTOS MODIFICADOS CON CAUCHO RECICLADO DE NFU Pág.280

F.I. Ortiz de Zárate, I. Zapata Ferrero, M.E.V. Hormaiztegui, S.A. Regenhardt, H.G. Botasso y C.I. Meyer

DESEMPEÑO DE MEZCLAS ASFÁLTICAS RETARDANTE DE LAS FISURAS REFLEJAS ELABORADAS CON ALTO CONTENIDO DE POLVO DE NFU Pág.283

A. Segura, G. Botasso, B. Raggiotti, I. Zapata, O. Rebollo, F. Vázquez

Material para Aplicaciones en Energía, Salud y Medio Ambiente

ESTUDIOS IN VITRO DE LA INTERACCIÓN DE CÉLULAS MADRE CON SUPERFICIES DE IMPLANTES DENTALES DE TITANIO..... Pág.287

Kohan, Juliana; Blasetti, Nahuel; Mayocchi, Karina; Lemos, Adriana; Kang, Kyung; Llorente y Carlos

NITRURO DE BORO HEXAGONAL (hBN) PARA PROTECCIÓN DE LITIO METÁLICO EN BATERÍAS DE LITIO Pág.290

J. Brizuela, G. Peñaranda, M. Otero, M. V. Bracamonte, A. C. Calderón, E. P. M. Leiva y D. E. Barraco

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE ESTRUCTURAS POROSAS DE TITANIO..... Pág.292

S. Cantero, C. Roure, J. C. Jauregui, P. Lerman y R. Lucci

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MONOCRISTALES DE CuZnAl PARA APLICACIONES ELASTOCÁLÓRICAS..... Pág.294

G. Castro, F. De Castro Bubani y A. Tolley

DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE SÍNTESIS SOL GEL, Y MODELADO NEUTRÓNICO DE MATERIALES COMBUSTIBLES CON ABSORBENTES QUEMABLES..... Pág.297

A. Fernandez Zuvich y A.M. Bevilacqua

ESTUDIO PRELIMINAR DE ALEACIÓN DE Fe-Mn-C-Si COMO CANDIDATA PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS DEGRADABLES..... Pág.299

Melina Hankovits, Ana Velia Drucker, Jorge Malarría, Josefina Ballarre y Silvia Ceré

ÓXIDOS MIXTOS COMO POTENCIALES FOTOCATALIZADORES CON APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA OLIVÍCOLA Pág.301

K.D. Santos, D.S. Arguello, D. Labuckas, M.E. Crivello, S.N. Mendieta y D.M.E. Álvarez

- ESTUDIOS DE DESORCIÓN DE CROMO SOBRE ORGANOARCILLAS PARA LA REGENERACIÓN DEL ADSORBENTE** Pág.304
E. Centurión, C. Villarubia, M. Romano, V. Corne, R. Azario, L. Consiglio Diez y M. C. García
- RECICLADO DE ALEACIONES Sn-Pb A PARTIR DE ESCORIAS PROVENIENTES DEL PROCESO DE SOLDADURA DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS**..... Pág.307
G. Mayorga, F. Gorod, J. C. Jaureguialzo, C. Roure(1), S. Cantero y R. Lucci
- VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE FILTRADO DE LA INDUSTRIA CERVECERA COMO MATERIAL ADSORBENTE DE CONTAMINANTES EN MEDIO ACUOSO**..... Pág.310
R. Di Iorio, C. Robert, L. Fasce, A. Cristóbal
- RESIDUO DE YERBA MATE COMO MATERIA PRIMA PARA EL DESARROLLO DE BIOCARBON Y BIOCOSMPOSITO MAGNETICO: ADSORCION DE PARACETAMOL**..... Pág.313
F. C. Urruchua, M. E. Zelaya, Jaworski M., M. A. Fernández y M. L. Montes
- BIOCARBONES MAGNÉTICOS OBTENIDOS A PARTIR DE CÁSCARA DE GIRASOL. SÍNTESIS Y APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE IBUPROFENO**..... Pág.316
L.A. Ramirez, M. Alvarez y V.S. Gutierrez
- DESARROLLO DE ESTRUCTURAS DE TITANIO CON POROSIDAD GRADUAL** Pág.319
V. García, D. Acosta , J. C. Jaureguialzo, S. Cantero y R. Lucci
- ACTIVACIÓN EFICAZ DEL PEROXIMONOSULFATO MEDIANTE CATALIZADORES DE Co SOPORTADOS SOBRE MATERIALES SENCILLOS PARA LA DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO EN SOLUCIÓN ACUOSA.** Pág.322
R. Goenaga, A. Diez, y M. Alvarez
- REMOCIÓN DE ROJO CONGO UTILIZANDO AEROGELÉS BIOPOLIMERICOS** Pág.325
M. Kloster, M.A. Mosiewicki y N.E. Marcovich
- MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS: CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN COMO CATALIZADORES ÁCIDOS HETEROGÉNEOS PARA REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN** Pág.328
C. M. Loffredo y M. Alvarez
- EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS EN EL COMPORTAMIENTO TERMOMECÁNICO DE LINERS POLIMÉRICOS PARA EL ALMACENAMIENTO SEGURO DE HIDRÓGENO**..... Pág.331
J. Soldani, L. Asaro y E. Rodríguez
- MODIFICACIÓN DE MONTMORILLONITA CON QUITOSANO PARA LA ADSORCIÓN DE METFORMINA.** Pág.334
H. Correa, F. Urruchua, M.L. Montes, M. Fernández, María G. Fonseca Gardennia, María Del Mar Orta y Santiago Medina-Carrasco
- APLICACIÓN DE ESPUMAS DE TITANIO EN PRÓTESIS DE CADERA Y RODILLA** Pág.337
M. Biennati Villarino, L. Cruz Villegas, N. Micone y M. Pelayo
- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE ELECTRODOS DE NI SOBRE SUSTRATO CARBONOSO Y SU IMPACTO EN EL ALMACENAMIENTO EN ENERGÍA RENOVABLE**..... Pág.340
M. Diaz, A. Filippin, N. Diaz y S. Fuentes

REPRODUCTORES DE TRITIO: SÍNTESIS, PROCESAMIENTO Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES EN DIFERENTES ATMÓSFERAS GASEOSAS..... Pág.342
T. Rabago, F. Gennari y L. Albanesi

ESTUDIO PRELIMINAR DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO (V) EN MEDIO ACUOSO sobre biomasa DE ASERRÍN DE PINO Pág.345
D. Andi, L. Yohai, A. Cristóbal y R. Di Iorio

DISEÑO DE NANOADSORBENTES PARA REMEDIACIÓN DE AGUAS RESIDUALES.... Pág.348
M. D'Orso, C. Meiorin y J.F. Martucci 337

ESTUDIO PRELIMINAR DE MG ZX10 CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REGENERACIÓN DE NERVIOS PERIFÉRICOS Pág.351
L. Malvestiti, F. Tano de la Hoz, V. Usach, P. Setton, M. R. Katunar y S. Ceré

AEROGELAS BIOPOLÍMICOS COMO ADSORBENTES DE CONTAMINANTES IÓNICOS..... Pág.354
M. Kloster, N.E. Marcovich y M.A. Mosiewicki

ENERGÍA LIMPIA Y CUIDADO DEL MEDIO AMBIENTE A TRAVÉS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE AMONÍACO, AVANCE EN EL USO DE NANOMATERIALES..... Pág.357
E. Saab, A. Castro Luna, G.Cespedes, M. Asteazarán

Nanomateriales

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MESOPOROSOS DE HIERRO Pág.360
E. Fornasin, N. Cuello, M. Oliva, G. Eimer y V. Elías

MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS DE TiO₂ COMO FOTOCATALIZADORES ACTIVOS PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES ACUOSOS Pág.363
P. Ochoa Rodríguez, M. Martín, M.L. Satuf, G. Eimer y V. Elías

DISEÑO DE UN FILM DE AGAR CON NANOPARTÍCULAS CUNI Y SU ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA EN AGUAS DE EFLUENTES INDUSTRIALES..... Pág.366
Y. Illanez, C. Fernandez, E. Reyero, A. Solé Guibelalde, C. Cangiano, M. Esquivel y M. Cangiano

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MOLÉCULAS AUTOENSAMBLADAS DE 3-AMINOPROPILTRIOXISILANO (APTES) SOBRE SUPERFICIES DE ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO (ITO) MEDIANTE EL EMPLEO DE DISTINTAS METODOLOGÍAS..... Pág.368
E. Olate, C. Santibáñez, D. Zambrano y I. Berlanga

EXPLORANDO LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS UNIDIMENSIONALES EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA..... Pág.371
J. Gutiérrez, W.F. Schroeder y I.A. Zucchi

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO, DIÓXIDO DE TITANIO Y PARTÍCULAS DE PLATA PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN SERS Pág.373
M. I. Broens, D. M. Arciniegas Jaimes, P. L. Márquez Mandiola, D. Alburquenque, J. Escrig y N. Bajales Luna

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LA HETEROESTRUCTURA VAN DER WAALS TRIYODURO DE BISMUTO - GRAFENO..... Pág.376

C. Maidana, L. Fornaro, H. Bentos Pereira, A. Olivera y A. Noguera

FITOTOXICIDAD DE NANOPARTÍCULAS CUNI EN SEMILLAS DE LACTUCA SATIVA (LECHUGA) Y LENS CULINARI (LENTEJA) Pág.378

C. Fernandez, A. Marchisio, O. Zamora, Y. Illanez, E. Reyero(1) , M. Esquivel y M. Cangiano

PREPARACIÓN DE UN SÓLIDO MESOPOROSO RENOVABLE PARA SU APLICACIÓN COMO BIOCATALIZADOR EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE VINILO CON ALCOHOL ISOAMÍLICO Pág.381

G. Carrillo, E. G. Vaschetto, G.O. Ferrero y G.A. Eimer

SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS CON PROPIEDADES PLASMÓNICAS Y MAGNÉTICAS CON POTENCIALES APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS Pág.384

R. González, T. Benzaquén y E. Encina

IMPLEMENTACIÓN DE HERRAMIENTAS TECNOLÓGICAS DE BAJO COSTO PARA LA SÍNTESIS CONTROLADA DE MEMBRANAS DE ÓXIDOS NANOESTRUCTURADOS Pág.386

D. M. Arciniegas Jaimes, M. Broens, J. Chierici, S. García, M. Molina, E. Romero, G. Peretti, P. G Bercoff, O. Linarez Pérez y N. Bajales

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS TiO₂-NANOPARTÍCULAS DE ORO..... Pág.389

Guadalupe Baigorria, Paula F. Borovik y Paula C. Angelomé

ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE POLVO DE NANOTUBOS DE TiO₂ ANÓDICO – PRIMEROS RESULTADOS..... Pág.391

C. Schweikofski, A. Dwojak, L. Vera, H. Traid y M. Litter

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE INNOVADORES CATALIZADORES SILÍCEOS MESOPOROSOS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES. Pág.394

M. Palacios, R. Mutal, P. Carraro, E. Vaschetto y G. Eimer

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES SBA-15 MODIFICADOS CON MANGANESO Pág.397

F.E. Viale, J.A. Fuentes García, G.F. Goya Rossetti, T.B. Benzaquén, V.R. Elías, G.A. Eimer y G.O. Ferrero

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE AGROINSUMOS BASADOS EN NANOARCILLAS Pág.400

J.Benjamin, G.Peña Ramirez, L.Cano, V.Alvarez, R. Ollier, Y.Mansilla

EFFECTO DE LA PRESENCIA DE UN CAMPO MAGNÉTICO EN LA INTERACCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS RECUBIERTAS DE BIOPOLÍMERO CON MODELOS DE MEMBRANA BIOLÓGICA..... Pág.403

S.N. Moya Betancourt, C.I. Cámara, A.V. Juárez y J.S. Riva

COMPARACIÓN TEÓRICA DE LA INTENSIDADES DE FOTOELECTRONES EXCITADOS POR RAYOS X EN NANOESTRUCTURAS MULTICAPAS CON DIFERENTES GEOMETRÍAS Pág.405

M. Y. Paz y F. S. Gard

RECUBRIMIENTOS NANOTUBULARES DE TiO₂ SINTETIZADOS POR OXIDACIÓN ANÓDICA SOBRE ANILLOS DE TITANIO GRADO 2..... Pág.408

E. Pavón, C. Schweikofski, A. Dwojak, H. Traid, M. Vera, C. Schvezov y M. Litter

Industria

SELECCIÓN DE ELEMENTOS DE EXAMEN EN LA CERTIFICACIÓN DE METALÓGRAFO/A DE LABORATORIO NIVEL 1..... Pág.412

M. Arias, S. Aricó, L. Lemos, N. Loureiro, R. Montero, L. Soria, C. Spinosa

ESTUDIO DEL EFECTO EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y REOLÓGICAS AL EMPLEAR RESIDUOS POST INDUSTRIALES EN LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS COMÚNMENTE UTILIZADAS EN MEMBRANAS ASFÁLTICAS..... Pág.415

Daniela. Da Costa, Federico. Zarate, María E. Hormaiztegui, Gerardo. Botasso y Frederico Roschttardt

DISEÑO DE PROCESO DE TRATAMIENTO DE RESIDUO DE ACERÍA Pág.417

M. Doldán, M. Duarte-Guigou, G. Pereira y M. Ohanian

Corrosión y Degradación

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UNIONES SOLDADAS DE ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO PARA INDUSTRIA ALIMENTICIA..... Pág.421

F.N. Gómez, P.M. Altamirano, M.E. Peralta y H.I. Pérez

PATRONES PARA MEDIR ESPESORES DE ÓXIDO Y CONTENIDOS DE HIDRÓGENO MEDIANTE CORRIENTES INDUCIDAS EN TUBOS DE REFRIGERACIÓN DE ZRY-4..... Pág.424

L. Cruz Villegas, L. Mosquera Rodríguez, E. Collados y J. Fava

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALEACIONES ZN-AL Y ZN-MG COMO POTENCIALES MATERIALES METÁLICOS BIODEGRADABLES Pág.427

A, Román, G, Barrios Igoa, E, Ibañez, C, Méndez y A, Ares

FALLA PREMATURA DE UN ACUMULADOR DE ENERGIA SOLAR TÉRMICA AEST Pág.430

Julio Costa, Jorge Baldo, Juan Carlos Gozalvez, Alejandro Domínguez

EFFECTO DE LA CORROSIÓN EN BARRAS DE ACERO DUAL PHASE UTILIZANDO EL MÉTODO DE SUMERSIÓN SALINA Y SECADO AL AIRE DE LA NORMA DIN - EN 990 Pág.433

H.M. Baeza, G. Lombardo, A.A. Mateos y M.J. Castillo

Resúmenes



Metales y Aleaciones



PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE CALIBRACIÓN DE HIDRÓGENO PARA IMÁGENES CON NEUTRONES EN DOS ALEACIONES DE TIAL₆V₄ CON DIFERENTES PROCESOS DE FABRICACIÓN

Thomas.M.Brizuella⁽¹⁾ Y Luciano.P.Gonzalez⁽¹⁾

¹División de Hidrógeno en Materiales, Departamento de Estructura y comportamiento, Gerencia de Materiales, Centro Atómico Constituyentes Comisión Nacional de Energía Atómica Buenos Aires, Argentina.
Correo Electrónico: thomasbrizuella@cnea.gob.ar, lucianogonzalezaltamura@cnea.gob.ar

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Las aleaciones de base Ti son susceptibles a sufrir procesos de degradación por la incorporación de hidrógeno en su estructura cristalina. En este trabajo se prepararon una serie de patrones de hidrógeno, a través de un método de carga gaseosa, para ser utilizados como calibración en mediciones de imágenes por neutrones. Se utilizaron dos aleaciones de Ti grado 5, de uso biomédico, provenientes de dos procesos de fabricación distintos: por forjado y por manufactura aditiva.

La aleación Ti de grado 5 tiene una aplicación extendida en el campo de la biomedicina. Es utilizada para la fabricación de implantes y prótesis debido a su alta biocompatibilidad. El Ti es un elemento del grupo IV, con la capacidad de formar hidruros (que es típicamente una fase frágil) y que en concentraciones suficientes pueden deteriorar la resistencia mecánica del material y disminuir drásticamente la vida útil del mismo [1].

El método de fabricación y los tratamientos termomecánicos que recibe el material incide directamente en la forma de distribución e ingreso del hidrógeno. En particular, tratamos con una misma aleación y dos procesos de fabricación que son el forjado (F) y la Manufactura Aditiva (MA).

La técnica del forjado consiste en el moldeado de una pieza utilizando fuerzas de compresión sobre un sólido preexistente; en cambio la técnica de Manufactura Aditiva produce una pieza en tres dimensiones a partir de la superposición de capas de material. En este proceso de adición de material, en la MA, se genera una micro y mesoestructura diferente a las del proceso convencional, lo que hace que la incorporación y distribución del hidrógeno sea diferente [2].

Una manera de estudiar la presencia de hidruros en aleaciones de Ti es mediante la técnica de imágenes por neutrones, que consiste en la atenuación que sufre un haz de neutrones al atravesar una muestra, debido a que el hidrógeno presenta un alto coeficiente de atenuación con respecto al titanio, logrando imágenes de alto contraste [3].

Para la preparación de las muestras de calibración se utilizan dos barras cilíndricas de unos 12 mm de diámetro de una aleación de Ti grado 5, una proveniente de un proceso de convencional de forjado (F) y la otra por una técnica de Manufactura Aditiva (MA).

El proceso de preparación de las muestras consiste en realizar cortes, con un disco diamantado, en las barras cilíndricas de aproximadamente 5 mm de espesor. Posteriormente se lleva a cabo un pulido sobre la superficie de la sección de corte de las probetas (muestras) con el motivo de eliminar aquellas virutas residuales provocadas en el proceso de corte, y también para dejar un plano sin irregularidades que servirá para pulir la muestra de tal forma que resulten caras aproximadamente paralelas. Se efectúa de esta forma, teniendo en cuenta que para la medición por imágenes por neutrones se requiere un espesor lo más constante posible para no introducir caminos diferentes de transmisión de los neutrones. Para ello se utiliza un dispositivo manual, basado en una tuerca y tornillo de grandes dimensiones, que deja a las superficies con un error en el espesor menor a ± 0.1 mm, valor aceptable para las mediciones futuras.

Las cargas gaseosas se realizaron en un equipo de tipo Sievert (Figura 1) en donde la muestra se coloca en una cámara de cuarzo que puede introducirse a un horno, y a partir de volúmenes calibrados y poder medir las presiones de hidrógeno, utilizando la fórmula de los gases ideales, se calcula el hidrógeno que se incorpora a la muestra.

En un paso previo a la incorporación de hidrógeno de manera controlada se les realizó a todas las muestras un proceso de extracción del hidrógeno de fabricación que pudieran tener, en un tratamiento térmico de alta temperatura (750°C) y alto vacío (4×10^{-6} Torr) dinámico para la extracción del gas.

En la figura 2 se muestra un perfil de carga típico, en donde se representa la caída de presión versus tiempo, que indica la incorporación del hidrógeno en la muestra. Con esa diferencia de presión y los volúmenes y temperaturas conocidas se calcula la cantidad de ppm que quedan en cada muestra.

La última etapa, luego de la carga gaseosa, es la realización de un tratamiento térmico que permite difundir al hidrógeno en toda la muestra de tal manera de asegurar que la distribución del hidrógeno sea homogénea.

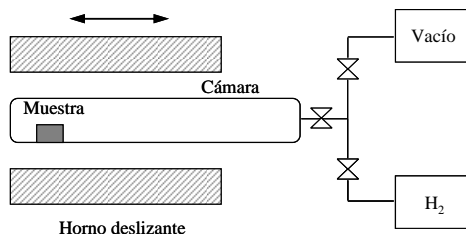


Figura 1: Esquema de equipo de carga gaseosa tipo Sievert.

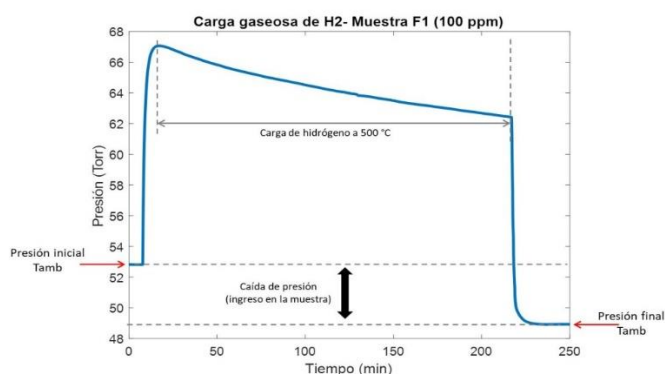


Figura 2: Curva típica de caída presión versus tiempo en una muestra de Ti. Muestra F1.

Luego de la recolección de datos (presiones y temperaturas) se pueden calcular las concentraciones de hidrógeno obtenidas en cada muestra.

En las dos aleaciones, con los distintos procesos de fabricación, las cargas gaseosas se realizaron exitosamente. Los valores nominales de las concentraciones de hidrógeno agregado se listan en la Tabla 1, se debe considerar que esos valores pueden tener un error del orden de 5%.

Muestra F	ppm H (en peso)	Muestra MA	ppm H (en peso)
F0	0	M0	0
F1	100	M1	100
F2	200	M2	200
F3	1000	M3	1000
F4	1500	M4	1500
F5	2000	M5	2000

Tabla 1: Concentraciones de hidrogeno de las diferentes muestras.

Agradecimientos: al Dr. Sergio Soria (CONICET-CAB) por el material que se nos proveyó y lleva adelante el proyecto marco donde se inscribe este trabajo.

Referencias

- [1] D.C. Rodrigues et al., In vivo severe corrosion and hydrogen embrittlement of retrieved modular body titanium alloy hip-implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part B* 88 (2009) 206-219.
- [2] P. Metalnikov et al., Hydrogen embrittlement of electron beam melted Ti-6Al-4V. *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020) 16126-16134.
- [3] L. Yang et al., Three-dimensional hydrogen distribution and quantitative determination of titanium alloys via neutron tomography. *Analyst* 145 (2020) 4156-4163.

ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE ACEROS COLADOS DE ALTO SILICIO TRATADOS TÉRMICAMENTE MEDIANTE TEMPLE Y PARTICIÓN (QUENCHING AND PARTITIONING)

N. Ispizua ^{*(1,2)}, **R. Dommarco** ^(1,2), **N. Tenaglia** ^(1,2)

(1) Dpto. Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata,
Av. Juan B Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata

(2) Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (UNMdP - CONICET)
Av. Colón 10850, B7606BWV Mar del Plata

*Correo Electrónico (autor de contacto): nicoispizua@gmail.com

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Desarrollo de aleaciones y ciclo térmico adecuados para obtener microestructuras de alta resistencia mecánica y ductilidad, a partir de aceros colados de alto silicio. Estos materiales son procesados mediante tratamiento térmico, obteniendo una microestructura muy fina compuesta por ferrita, martensita, bainita y austenita.

El acero es el material más importante utilizado en la industria, gracias a una combinación de bajo costo de producción y excelentes propiedades mecánicas, que se obtienen controlando la composición química y los parámetros de procesamiento (el tratamiento térmico). Entre los aceros de muy alta resistencia, se han desarrollado variantes al tratamiento térmico de austemperado, a través del control de la composición química (en particular $Si > 2\%$ y otros elementos de aleación) que impiden la precipitación de carburo en el austemperado. Así surgen los aceros bainíticos libres de carburos (ABLC) y los aceros quench and partitioning (Q&P) o con temple y particionado. ^[1]

El tratamiento Q&P consiste en calentar el acero hasta el campo austenítico, obteniendo la transformación total o parcial, para luego hacer un tratamiento de temple hasta temperaturas por debajo del inicio de la transformación martensítica (M_s), pero aún por arriba de la temperatura de finalización (M_f), obteniendo una cierta cantidad de martensita finamente dispersa en la matriz de austenita. Posteriormente, se lleva a cabo el particionado, elevando la temperatura del acero por arriba de M_s , y haciendo que el carbono difunda a la austenita adyacente, aleándola y estabilizándola. Como resultado de este tratamiento, después del enfriamiento posterior en agua, se obtiene nueva martensita adicional en las zonas que perdieron carbono en el particionado, una matriz muy refinada de ferrita (previamente martensita del primer temple pero ahora revenida), y austenita retenida (en las regiones que tomaron carbono de la martensita del primer temple). Esta microestructura está compuesta casi en su totalidad por una matriz fina de dos fases blandas, las cuales proveen al acero gran ductilidad, pero a la vez su refinamiento provee de una resistencia mecánica muy elevada. ^{[2][3]}

Para este trabajo se utilizaron como material de partida los aceros 2 y 3, cuya composición química se lista en la Tabla 1. A diferencia de los aceros procesados mediante laminación en caliente, estos aceros fueron obtenidos por colada (sin laminación posterior) lo que implica una estructura de composición heterogénea o segregada como resultado del proceso de solidificación. La segregación afecta las transformaciones en estado sólido (durante el tratamiento térmico) y debe estudiarse su influencia.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Co
Acero 2	0,40	2,06	0,59	0,52	0,49	0,53		
Acero 3	0,43	2,06	0,58	0,59	0,56	0,53	0,61	0,21

Tabla 1. Composición química de los aceros utilizados, % peso.

Con estos aceros se fabricaron probetas de tracción y testigos de 1 cm^2 de sección, mediante mecanizado por arranque de viruta. Para los tratamientos térmicos se utilizó un horno eléctrico tipo mufla, dos hornos de sales fundidas y una cuba de aceite con un calentador eléctrico, ya que por debajo de $150\text{ }^\circ\text{C}$ las sales solidifican, imposibilitando su uso para el temple a menor temperatura.

Mediante dilatometría se midió la temperatura de inicio de transformación martensítica, siendo $M_s=200\text{ }^\circ\text{C}$. A partir de este valor se definieron los parámetros de tratamiento térmico, en particular la temperatura de temple. Se austenizó a $850\text{ }^\circ\text{C}$ y el temple se realizó a tres temperaturas diferentes, $135\text{ }^\circ\text{C}$, $155\text{ }^\circ\text{C}$ y $175\text{ }^\circ\text{C}$, durante 15 s. Luego se realizó el particionado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 100 s.

La caracterización de la microestructura se hizo mediante microscopía óptica y electrónica. En la Figura 1 se muestra la microestructura del Acero 2 con temple a $135\text{ }^\circ\text{C}$, donde se observan zonas con distinto avance de la transformación bainítica, debido a la microsegregación, la que fue evaluada mediante EDS. En el tratamiento de particionado se dieron las condiciones para la nucleación y crecimiento de bainita, que es una mezcla no esperada para el ciclo térmico elegido.

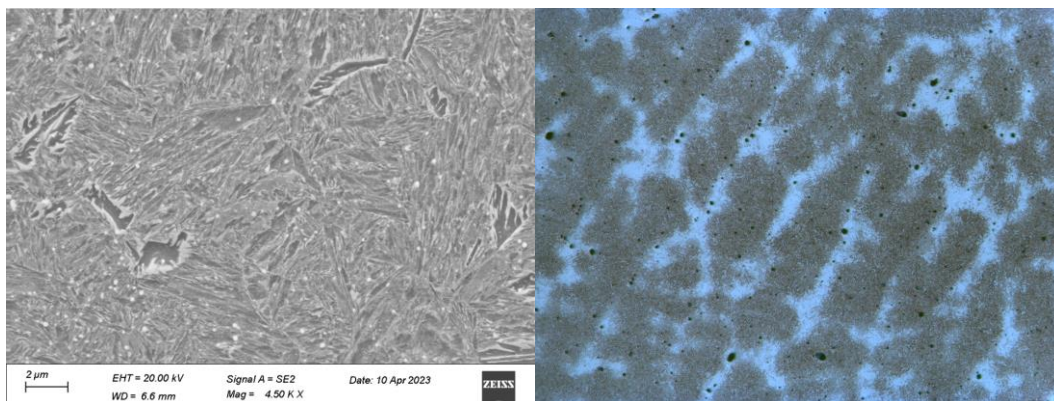


Figura 1. Microestructura del acero 2, templado a $135\text{ }^\circ\text{C}$ (A2 T135), izq) microscopía SEM, b) microscopía óptica.

La Tabla 2 lista los valores de tensión de rotura (MPa) y ductilidad (%) para las distintas variantes de acero obtenidas, de acuerdo a las distintas temperaturas de temple utilizadas. Se obtuvieron valores de resistencia muy elevados. Los valores más bajos A2 T175 y A3 T155, pero superiores a 1500 MPa, se corresponden con valores de ductilidad muy bajos, debido a la presencia de defectos de colada. En probetas sin defectos microestructurales se obtuvieron valores extraordinariamente elevados, entre 1680 y 1920 MPa, combinados con valores elevados de ductilidad, superiores al 12,5 % y hasta el 17,5 %.

	A2 T135	A2 T155	A2 T175	AT T135	A3 T155	A3 T175
Tesn. Rotura [MPa]	1700	1720	1550	1680	1510	1920
Ductilidad [%]	12,5	12,5	3,1	17,5	2,5	16

Tabla 2. Valor de resistencia y ductilidad de los aceros evaluados con distinta temperatura de temple.

Agradecimientos: Agradezco a la Fac. de Ing. y al INTEMA (UNMdP / CONICET) por el apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- [1] Aceros colados bainíticos libres de carburos: estudio de la estructura de solidificación, cinética de transformación y propiedades mecánicas, Nicolas Tenaglia. (Tesis doctoral).
- [2] John G. Speer, Fernando C. Rizzo Assunção, David K. Matlock, David V. Edmonds. The "Quenching and Partitioning" Process Background and Recent Progress (Paper).
- [3] Emmanuel De MOOR, John Gordon SPEER, David Kidder MATLOCK, Jai-Hyun KWAK and Seung-Bok LEE. Effect of Carbon and Manganese on the Quenching and Partitioning Response of CMnSi Steels (Paper).

INSTALACIÓN DE CELDAS CALIENTES PARA ESTUDIO DE MATERIAL IRRADIADO EN CNEA

Maria Vanessa Lopez Freitez^[1], Héctor Calabroni^[1], Julio Fabián^[1], Nora Loureiro^[1] Oscar Novara^[1],

(1) Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Ezeiza, Buenos Aires, Argentina.

mariavanessalopez@cnea.gob.ar

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

En una instalación dedicada a realizar ensayos mecánicos y metalúrgicos de materiales irradiados se presenta la problemática del manejo de todas las herramientas necesarias para el desarrollo de dichos ensayos. Estos ensayos son realizados dentro de celdas mediante el uso de telemanipuladores. El instrumental necesario requiere de diseños complejos y materiales especiales. El objetivo es realizar los diferentes ensayos de manera óptima y fidedigna de la misma manera con la que se realizan en material no irradiado, teniendo en cuenta dicha problemática. Además, poder caracterizar los materiales luego de ser irradiados con el fin de poder determinar su tiempo de vida.

CELCA (celdas calientes) es una instalación dedicada a realizar ensayos mecánicos y metalúrgicos de materiales activos irradiados en las instalaciones nucleares y reactores de investigación del país. Comenzó a operar en el año 1991 con el propósito inicial de realizar pruebas mecánicas en el marco del Programa de Monitoreo del Recipiente a Presión de la Central Nuclear Atucha I (CNA I) y participar en la calificación del combustible de producción nacional para la Central Nuclear de Embalse (CNE). En la actualidad se están realizando mejoras para realizar el Programa de Monitoreo del Recipiente a Presión de la Central Nuclear Atucha II (CAN II) y para recibir muestras de material irradiado de la Central Nuclear de Embalse (CNE).

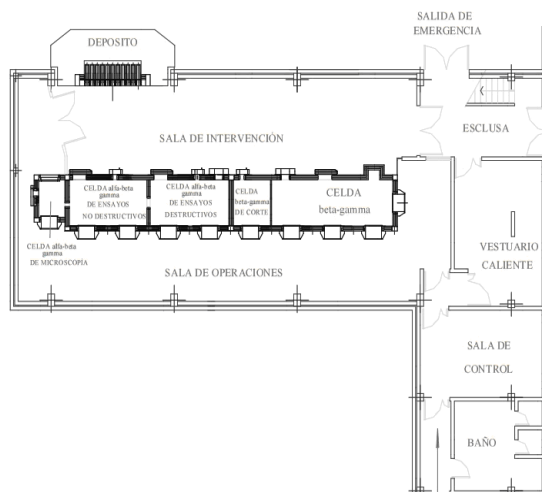


Figura 1: Plano de la instalación CELCA.

Principales características de las celdas:

- Las celdas tienen una capacidad máxima de blindaje equivalente a 200 Ci60 Co.
- Celdas calientes β/γ para ensayos mecánicos donde se tienen cinco estaciones de trabajo (Figura 2).
- Celdas calientes $\alpha/\beta/\gamma$ para prueba destructiva, dos celdas con dos estaciones de trabajo cada una (Figura 4).
- Celda caliente para microscopio óptico.
- SEM con EDS.
- Almacenamiento en seco blindado para piezas irradiadas (33 posiciones).



Figura 2: Máquina de ensayo de impacto

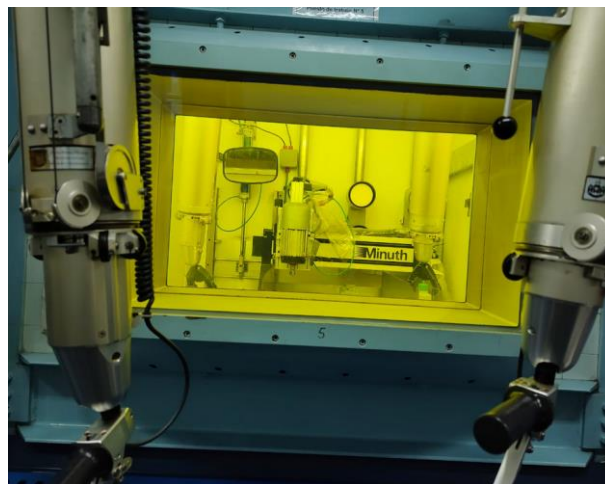


Figura 3: Proceso de fresado de muestras

Las actividades que se realizan dentro de las celdas se dificultan debido a que todo debe realizarse mediante el uso de telemanipuladores y herramientas adaptadas para tal fin. Todo debe operarse de manera remota y cada tarea debe planificarse y practicarse antes en el mock up que posee la instalación. La instalación se encuentra en proceso de puesta en marcha y calificación al igual que el personal que opera los equipos. Cabe destacar que este tipo de celdas son únicas en toda América central y América del sur, siendo de vital importancia ya que en ellas se pueden caracterizar materiales procedentes de las diferentes centrales nucleares y también estudiar el comportamiento de nuevas aleaciones luego de haber sido sometidas a radiaciones ionizantes.

Palabras clave:

SEM-Microscopio electrónico de barrido
EDS- Espectrometría de dispersión de energía
CNA I – Central Nuclear Atucha I
CAN II- Central Nuclear Atucha II
CNE- Central Nuclear Embalse

Referencias

- [1] ASTM E 1-03a Standard test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials.
- [2] ASTM E2298 – 18 Standard test Method for Instrumented Impact Testing of Metallic Materials.
- [3] ASTM E8/E8M – 13a Standard test Method for Tension Testing of Metallic Materials.

UNA SOLUCIÓN COMPLETAMENTE ANALÍTICA PARA PROBLEMAS DE TRANSFERENCIA DE CALOR POR ADVECCIÓN-DIFUSIÓN 1-D CON CAMBIO DE FASE SÓLIDO ↔ LÍQUIDO NO ISOTÉRMICO

J. C. Álvarez Hostos^(1,2), M. Mascotto^{*(2)}, B. Tourn⁽²⁾ y J. Zambrano⁽³⁾

(1) Centro de Investigación y Transferencia Rafaela (CIT) Rafaela, Universidad Nacional de Rafaela (UNRaf)/Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

(2) Facultad de Ingeniería Química (FIQ), Universidad Nacional del Litoral (UNL), Santa Fe 3000, Argentina

(3) Centro de Investigación de Métodos Computacionales (CIMEC), Universidad Nacional del Litoral (UNL)/Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Predio CCT-CONICET, Santa Fe 3000, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): juancarlosalvarezhostos@gmail.com

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

La solución analítica propuesta permite hallar la posición de frentes sólidos y líquidos con propiedades de transporte diferentes, para mezclas de sustancias con cambio de fase en un sistema advectivo-difusivo 1-D. La solución es aplicable a diferentes modelos locales de cambio de fase sólido ↔ líquido, esto es, reglas de equilibrio y no equilibrio. La solución propuesta puede emular en una a primera aproximación casos de adición de ferroaleaciones en forma de filamento en acería secundaria, y también la adición de polímeros en los procesos de modelado por deposición fundida (FDM) para manufactura aditiva. El modelo analítico se corrobora con un modelo numérico refinado basado en de Galerkin libre de elementos.

Los fenómenos de transferencia de calor con cambio de fase, ya sea fusión o solidificación, ocurren con flujo de calor discontinuo en la interface. Dicha discontinuidad está relacionada a la absorción o liberación de energía debida al calor latente del material, la cual introduce dificultades en la expresión analítica ya que las posiciones de dichas interfaces no son conocidas a priori. Estos fenómenos se encuentran en aplicaciones como colada continua de metales, almacenamiento de energía térmica con cambio de fase, crecimiento cristalino en geotermia, soldadura, entre otros [1]. Los casos de sustancias puras presentan una única interface móvil de posición y velocidad definidas. En las mezclas de sustancias el cambio de fase ocurre en un rango de temperaturas por ser no isotérmico. Esto da paso a la existencia a una zona intermedia llamada pastosa (*mushy*) donde co-existen ambas fases y se divide el dominio líquido del sólido. La dificultad principal se encuentra en hallar la posición de dichos frentes de cambio de fase, estos se presentan en forma de variables adicionales que forman un conjunto de ecuaciones no lineales para el sistema.

Las principales contribuciones en este tema constan de soluciones analíticas unidimensionales para sustancias puras con propiedades dependientes de la temperatura, transporte advectivo o condiciones de borde dependientes del tiempo. A pesar de estos aportes, la disponibilidad de soluciones analíticas para mezclas de sustancias o aleaciones sigue siendo limitada. Solo existen desarrollos por medio de simplificaciones o aproximaciones tales como asumir la variación lineal de la fracción sólida en la zona pastosa, asumir propiedades térmicas constantes, asumir la variación lineal de la fracción sólida con la temperatura y de la distancia hasta el frente líquido, implementar métodos integrales aproximados, entre otros. Chung et al. [2], dirigió su trabajo a evitar tales sobre-simplificaciones, llegando a una solución semi-analítica. Más adelante, Chakraborty y Dutta [3] desarrollaron exitosamente una solución completamente analítica para la solidificación de soluciones binarias. Los trabajos anteriormente nombrados se centran en casos de conducción transitoria, mientras que la investigación existente sobre problemas que implican mecanismos de transporte por advección-difusión es aún muy limitada, tanto para problemas de estado transitorio como estacionario. El trabajo de Vynnycky et al. [4,5] es de los pocos que abarca estos problemas, con un análisis asintótico para un caso de colada continua.

Hasta el momento no existe en la literatura una solución completamente analítica y cerrada para problemas de transferencia de calor de tipo advectivo-difusivo con cambio de fase sólido-líquido no isotérmico, para mezclas binarias. La solución presentada en este trabajo se da en un marco estacionario 1-D donde hay una significativa interacción entre el fenómeno de advección y conducción. El perfil de temperatura en la región pastosa se obtiene extendiendo la técnica de promedios ponderados en problemas de conducción transitoria del calor de Chakraborty y Dutta [3], al caso actual de advección-

difusión. Los resultados son comparados con soluciones numéricas de alta precisión basadas en el método de Galerkin libre de elementos, abarcando un amplio rango de parámetros físicos que gobiernan el problema no lineal a tratar. Estos parámetros incluyen el número de Péclet, el número de Stefan y el rango de temperatura para el cambio de fase sólido líquido.

Considerando el problema de transporte de la figura 1, donde un material en estado inicialmente líquido se mueve con una velocidad uniforme hacia la derecha en un dominio unidimensional $0 \leq x < L$

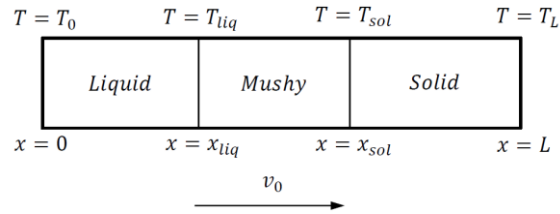


Figura 1: Detalle de las condiciones de borde para el caso de advección-difusión con solidificación no isotérmica.

Las temperaturas en los bordes permanecen constantes a $T_0 \geq T_{liq}$ y $T_L \geq T_{sol}$ respectivamente. Las temperaturas T_{liq} y T_{sol} corresponden a las temperaturas *solidus* y *liquidus* en el diagrama de fase del material. Además se tiene en consideración que las propiedades físicas y de transporte son independientes de la temperatura pero pueden ser diferentes en cada zona, la densidad es considerada constante en todo el dominio para asegurar la continuidad, la relación entre la temperatura y la fracción sólida en la zona pastosa puede ser descrita por condiciones de equilibrio locales (regla de la palanca) o reglas de no equilibrio (regla de Scheil y Flemings). Además, el problema se resuelve en estado estacionario, por lo que la temperatura depende solo de la posición, el transporte difusivo de especies es despreciable comparado con la difusión térmica y las propiedades en la zona pastosa se aproximan interpolando linealmente las propiedades de la fase sólida a una temperatura equivalente promediada. Las ecuaciones que gobiernan el sistema son:

$$v_0 \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha_l \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; \quad 0 \leq x < x_{liq} \tag{1}$$

$$v_0 \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha_{m'} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; \quad x_{liq} \leq x \leq x_{sol} \tag{2}$$

$$v_0 \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; \quad x_{sol} < x \leq L \tag{3}$$

Los subíndices *l*, *s* y *m* corresponden a las zonas líquida, sólida y pastosa, respectivamente. Se resuelve el sistema con lo anteriormente dicho e individualizan los frentes líquido y sólido considerando la conservación de energía interna en las interfaces. Luego de adimensionalizar los parámetros, el sistema queda.

$$\theta = \begin{cases} (1 - \theta_{liq}) \frac{(e^{Pe \cdot \xi_{liq}} - e^{Pe \cdot \xi})}{e^{Pe \cdot \xi_{liq}} - 1} + \theta_{liq} & 0 \leq \xi \leq \xi_{liq} \\ (\theta_{liq} - \theta_{sol}) \frac{(e^{Pe \cdot \xi_{sol} \cdot b_{m'}} - e^{Pe \cdot \xi \cdot b_{m'}})}{e^{Pe \cdot \xi_{sol} \cdot b_{m'}} - e^{Pe \cdot \xi_{liq} \cdot b_{m'}}} + \theta_{sol} & \xi_{liq} \leq \xi \leq \xi_{sol} \\ \theta_{sol} \frac{(e^{Pe \cdot b_s} - e^{Pe \cdot \xi \cdot b_s})}{e^{Pe \cdot b_s} - e^{Pe \cdot \xi_{sol} \cdot b_s}} & \xi_{sol} \leq \xi \leq 1 \end{cases}$$

$$\theta = \frac{T - T_L}{T_0 - T_L}; \quad \theta_{liq} = \frac{T_{liq} - T_L}{T_0 - T_L}; \quad \theta_{sol} = \frac{T_{sol} - T_L}{T_0 - T_L}; \quad \xi = \frac{x}{l}; \quad b_{m'} = \frac{\alpha_l}{\alpha_{m'}}; \quad b_s = \frac{\alpha_l}{\alpha_s}$$

El sistema de ecuaciones no lineales a resolver, para los frentes adimensionalizados ξ_{sol} y ξ_{liq} es:

$$\frac{g_{m'}}{e^{Pe \cdot \xi_{sol} \cdot b_{m'}} - e^{Pe \cdot \xi_{liq} \cdot b_{m'}}} e^{Pe \cdot \xi_{liq} \cdot b_{m'}} + \frac{(\theta_{liq} - 1)}{(\theta_{liq} - \theta_{sol})(e^{Pe \cdot \xi_{liq}} - 1)} e^{Pe \cdot \xi_{liq}} = \frac{f_s^{(liq)}}{St}$$

$$\frac{g_s \theta_{sol}}{(\theta_{liq} - \theta_{sol})(e^{Pe \cdot b_s} - e^{Pe \cdot \xi_{sol} \cdot b_s})} e^{Pe \cdot \xi_{sol} \cdot b_s} - \frac{g_{m'}}{e^{Pe \cdot \xi_{sol} \cdot b_{m'}} - e^{Pe \cdot \xi_{liq} \cdot b_{m'}}} e^{Pe \cdot \xi_{sol} \cdot b_{m'}} = \frac{(1 - f_s^{(sol)})}{St}$$

$$St = \frac{C_l(T_{liq} - T_{sol})}{H_f} ; g_{m'} = \frac{(C_m - \Delta H_f \frac{df_s^{(eq)}}{dT})}{C_l} ; g_s = \frac{C_s}{C_l}$$

Donde C_l , C_m y C_s son el calor específico en la zona líquida, pastosa y sólida, respectivamente. H_f es el calor latente de fusión de la aleación binaria o mezcla. $f_s^{(eq)}$ Es la fracción sólida evaluada a una temperatura equivalente.

Agradecimientos: A Juan Carlos, principal autor de este paper a presentar. Sin él no hubiera tenido la posibilidad de estar en una práctica extracurricular de investigación en la FIQ-UNL y aprender todo lo que respecta a los temas de este trabajo y a la creación, desarrollo y publicación de un artículo científico de este tipo.

Referencias

- [1] M. Necati, Özisik, David W. Hahn. Heat Conduction. WILEY, 2012. (Libro)
- [2] J. D. Chung, J. S. Lee, S. T. Ro, and H. Yoo. Technical Note: An analytical approach to the conduction-dominated solidification of binary mixtures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42(2):373–377, 1999. (Paper)
- [3] Suman Chakraborty and Pradip Dutta. An analytical solution for conduction-dominated unidirectional solidification of binary mixtures. *Applied Mathematical Modelling*, 26(4):545–561, 2002 (Paper)
- [4] M. Vynnycky and S. Saleem. On the explicit resolution of the mushy zone in the modelling of the continuous casting of alloys. *Applied Mathematical Modelling*, 50:544–568, 2017.
- [5] M. Vynnycky, S. Saleem, and H. Fredriksson. An asymptotic approach to solidification shrinkage-induced macrosegregation in the continuous casting of binary alloys. *Applied Mathematical Modelling*, 54:605–626, 2018.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DE ACEROS MARTENSÍTICO-FERRÍTICOS 9%Cr EN TRATAMIENTOS TÉRMICOS RELACIONADOS CON OPERACIONES DE FABRICACIÓN O SERVICIO

N. Iriberrí^(1,2), M. A. Duran⁽¹⁾

(1) Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional de Hurlingham, Instituto de Tecnología e Ingeniería, Buenos Aires, Argentina.

(2) Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica.

*Correo Electrónico (autor de contacto): nicolasiriberri@cnea.gob.ar

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C2 Trabajo de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

Se estudió la influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita y la temperatura de austenizado sobre la distribución de tamaño de grano austenítico en un ciclo térmico simple para un acero ASTM A335 grado P92, con el objeto de determinar las velocidades críticas que producen una distribución de tamaño de grano heterogénea. Los ensayos se realizaron con un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución y se caracterizó a las muestras mediante microscopía óptica. Se obtuvo una relación cualitativa inversa entre temperatura y velocidad crítica de calentamiento a la austenita para la producción de una distribución heterogénea.

Los aceros martensítico-ferríticos 9% Cr 1% Mo y modificaciones de éstos han sido largamente empleados en la fabricación de componentes de centrales térmicas, calderas, intercambiadores de calor, cañerías y tuberías, etc. Esto se debe a que poseen una excelente combinación de propiedades como resistencia al creep, tenacidad y resistencia a la oxidación a alta temperatura. En particular, en las últimas décadas se ha logrado un incremento sustancial de sus prestaciones como el aumento de las temperaturas de servicio y la obtención de valores cada vez más importantes de resistencia a la ruptura.

La influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita (γ Fe) sobre el tamaño y la distribución de tamaño de grano austenítico es de particular importancia para este tipo de aceros, ya que la formación de una estructura austenítica heterogénea en cuanto a tamaño de grano no es deseada. Este fenómeno ya ha sido informado con anterioridad en la literatura referida a aceros al carbono [1], aceros microaleados al Ti y V[2] o Nb [3], y aceros martensíticos 9% Cr [4]. En los aceros estabilizados por el agregado de aleantes, que afinan el grano austenítico por precipitación de segundas fases y subsiguiente anclaje de los bordes de grano, existe una relación empírica entre el tamaño promedio de grano austenítico, la fracción en volumen de la fase que ancla y el diámetro crítico de las partículas necesario para producir el anclaje.

El foco del presente trabajo es evaluar el fenómeno de crecimiento heterogéneo de grano austenítico en aceros ASTM A335 grado P92-sobre el que ya existe experiencia previa [5], y caracterizar la manifestación del mismo en función de las condiciones de austenización, esto es, la velocidad de calentamiento a la austenita, el estado metalúrgico de partida, la temperatura y el tiempo de austenización. La Tabla 1 muestra la composición química del acero estudiado.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Nb	V	N	B	W	Fe
0.1	0.2	0.4	0.01	0.00	8.7	0.3	0.1	0.01	0.0	0.2	0.05	0.00	1.6	Bal
3	4	6	6	4	2	8	7	0	6	0	0	2	3	.

Tabla 1: Composición química del acero ASTM A335 grado P92 (% peso).

Para realizar los calentamientos y enfriamientos controlados se utilizó un dilatómetro diferencial Bähr DIL 805 A. Las muestras ensayadas fueron calentadas a velocidades (V_c) de 1, 30 y 50 CC/s hasta las temperaturas de austenizado (T_a) 1010, 1050 y 1070 CCy mantenidas por 15 minutos. Luego se realizó un enfriamiento controlado a 10 CC/s hasta una temperatura de 650CC, manteniéndose la misma durante 4 horas para un enfriamiento final a 1CC/s hasta 25CC. El ciclo térmico se esquematiza en la Figura 1; todas las muestras partieron del mismo estado metalúrgico inicial.

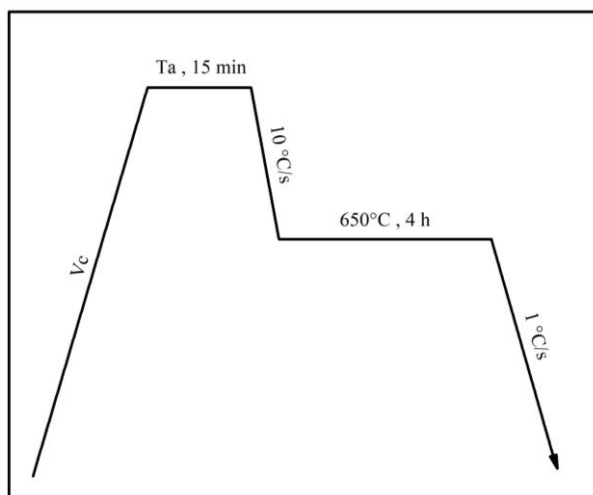


Figura 1: Esquema de tratamientos térmicos realizados en las muestras.

El fenómeno de crecimiento de grano austenítico se observa gracias a la nucleación y crecimiento iniciales de ferrita (αFe) y la formación de carburos en dichos bordes de grano, lo cual “decora” la microestructura evidenciando el tamaño de los granos de austenita, como se observa en la Figura 2. Así, se hace visible la diferencia entre el crecimiento homogéneo que se produce durante el mantenimiento en austenita luego de un calentamiento a $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (Figura 2a), y el crecimiento heterogéneo que ocurre en las mismas condiciones, pero cambiando la velocidad de calentamiento a $50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (Figura 2b).

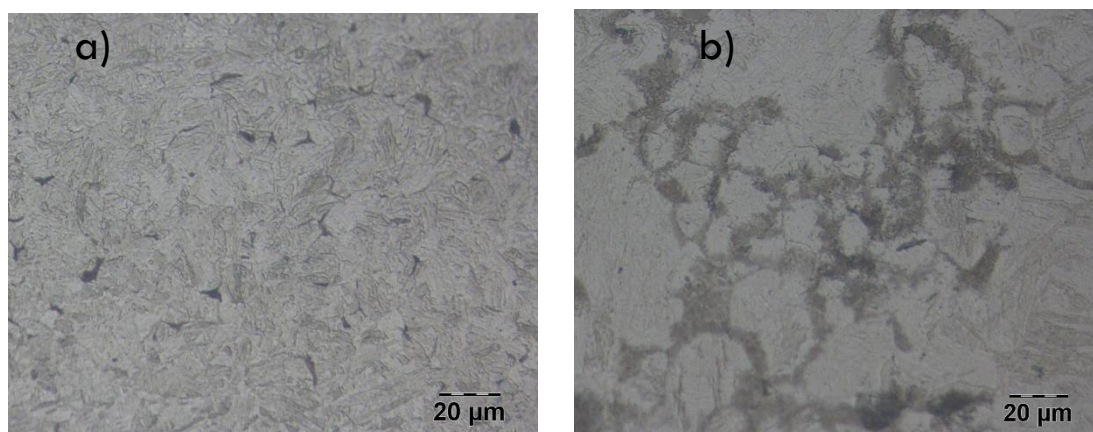


Figura 2: a) Muestra 3 luego del ensayo con $V_c = 1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, y $T_a = 1010\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 500x. Distribución homogénea de tamaño de los ex granos austeníticos b) Muestra 2 luego del ensayo con $V_c = 50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, y $T_a = 1010\text{ }^{\circ}\text{C}$; se observa mediante el decorado de los carburos en borde de grano, la distribución heterogénea de granos austeníticos previos a 500x.

Agradecimientos: Se agradece al personal técnico de la Gerencia Materiales, División Metalografía y Ensayos Termomecánicos por su apoyo y su siempre buena disposición, a mis compañeras Zaira y Rocío por su ayuda, asesoramiento, al personal de División Transformaciones de Fases y sobre todo al Dr. Ariel Danon.

Referencias

- [1] G. Sheard, J. Nutting, Examination of recrystallization and grain growth of austenite with the photo emission electron microscope, *Metal Science* 13 (1979) 131-135.
- [2] F. Peñalba, C. García de Andrés, M. Carsi, F. Zapirain, Austenite grain size evolution and continuous cooling transformation diagrams in vanadium and titanium microalloyed steels, *Journal of Materials Science* 31 (1996) 3847-3852.
- [3] A. Rossi, A. Mascanzoni, G. Crispoldi, F. de Meo, Development of a Nb-Ti-N steel for production of tractor links by hot forging and direct quenching, G. Kraus and S. K. Banerji (Eds.), *Fundamentals of Microalloying Forging Steels*, The Metal. Soc. of AIME, 1987, 351-365.
- [4] A. Danón, C. Servant, A. Alamo, J. C. Brachet, Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels: influence of the heating rate and the austenitization temperature, *Materials Science and Engineering A* 348 (2003) 122-132.
- [5] A. Hintze Cesaro, Estudio de la transformación isotérmica austenita→ferrita en un acero 9% Cr grado 92, candidato para la fabricación de componentes estructurales de reactores de cuarta generación; Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2017.
- [6] M. Duran, Evaluación del crecimiento de grano austenítico heterogéneo en un acero ASTM A335 grado P92; Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2018.

ESTUDIO DE LA DISMINUCION DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACION DEL ACERO HP A TEMPERATURA Y TENSION ESPECIFICA

C. Nacud⁽¹⁾, C. Sepúlveda⁽¹⁾, R. Molina⁽¹⁾ y L. Moro⁽¹⁾

(1) Grupo de Estudios de Materiales - Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, Montevideo 340, Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): carlosnacud@frbb.utn.edu.ar

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento al creep del acero Hp modificado cuando se utiliza a altas temperaturas. Se evalúa la cinética microestructural que sufre el material cuando a determinada tensión el material pierde ductilidad por un endurecimiento del mismo. Este fenómeno se debe al efecto Rafting, ya que a una tensión determinada el material se endurece por acumulación de las dislocaciones sobre las fases γ y γ' , que luego se reordenan provocando la relajación del material.

La tecnología actual requiere del uso de materiales que permitan ser utilizados a altas temperaturas (entre 800 y 1150 CQ) durante largos períodos de tiempo. Esta situación se presenta en refinерías, plantas petroquímicas e industrias de fertilizantes donde los equipos utilizados, tales como recipientes, tuberías, intercambiadores de calor, reactores, etc., trabajan durante su servicio en condiciones críticas provocadas por las temperaturas elevadas y los esfuerzos mecánicos. Como consecuencia de estas circunstancias, los materiales de los equipos se degradan progresivamente y deforman plásticamente, causando su falla. Una de las principales formas de degradación es la fluencia lenta o creep, que puede incluso llevar al elemento estructural a una condición límite de funcionamiento, [1,2].

El objetivo de este trabajo es presentar un análisis del comportamiento al creep de un acero austenítico de la serie HP modificado con Nb (Fe-35Ni-25Cr-0.4C), y evaluar la cinética microestructural que provoca un endurecimiento del material, que se evidencia con una disminución de la velocidad de creep a 900 °C y 80MPa. Los resultados obtenidos son de interés para mejorar el rendimiento de equipos que se encuentran en esa condición de operación.

Para el presente trabajo se determinó la composición química de las muestras, las cuales fueron tomadas de tubos que poseen 110 mm de diámetro externo y 11 mm de espesor. En la tabla 1, se presentan los elementos componentes y las concentraciones (% en peso) que se obtuvieron a partir de un análisis realizado con un espectrómetro de emisión por plasma, marca Spectromax modelo X. Esta aleación, basada en un sistema ternario Fe-Cr-Ni se modificada con el agregado de Nb, como en nuestro caso, y opcionalmente de W o Ti.

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Mo	Fe	
HP – mod.	0.60	1.8	2.0	25	35	1.34	0.5	Bal.	

Tabla 1. Composición química nominal de la aleación HP – modificado

Posteriormente se estudió la estructura del material mediante microscopía óptica y microscopía de barrido (SEM), para esta última se utilizó un microscopio de barrido marca JEOL 35 CF, el cual tiene adosado un sistema de microanálisis del tipo EDX. Las probetas fueron desbastadas con papeles abrasivos de diferentes granulometrías y atacadas químicamente por inmersión, con Glicerregia (60% HCl, 20% HNO₃, 40% glicerol). El estudio de la microestructura permite interpretar las transformaciones cinéticas que ocurren en las fases precipitadas, la nucleación y evolución de micro cavidades responsables del daño.

El acero HP modificado, presenta una microestructura de se observa la presencia de tres fases principales:

- Una fase matriz austenítica (γ), que es fcc compacta y formada por el Fe, Ni y otros elementos como el Cr que forman solución sólida. El Ni actúa como estabilizante de la fase.
- Dos fases formadas por Inter metálicos de Ni: la γ' (Ni₃ Al) y la γ'' (Ni₃ Nb), que precipitan en borde de granos

c) Carburos de composición estequiométrica: MC, M₆C, M₂₃C₆ y M₇C₃. El Ni no es formador de carburos. Los carburos MC (con M = W, Ta, Ti, Mo, Nb) son grandes y se ubican tanto dentro como fuera del grano. El CNb es característico del HP modificado. Los M₆C (con M = Mo, W) precipitan en forma de pequeñas placas, pero se transforman durante el servicio en los carburos M₂₃C₆ y M₇C₃. Los M₇C₃ precipitan como partículas discretas y junto a los M₂₃C₆, que tienen forma de placas, se ubican principalmente en borde de granos, que impide el deslizamiento de los mismos y mejoran las propiedades al creep [3].

En la figura 1, se presenta la microestructura correspondiente al acero HP – modificado con Nb, en su condición as-cast. Tal como puede apreciarse, la microestructura es de tipo dendrítica compuesta por una matriz austenítica γ con carburos primarios ubicados entre las dendritas, junto a una leve dispersión intragranular [3].

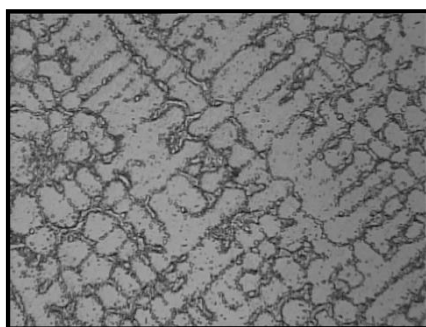


Figura 1: Microscopía óptica del acero HP-modificado en condiciones as-cast

Se realizaron ensayos de creep por tracción hasta la rotura, trabajando a una temperatura de 900 °C y a tensiones efectivas entre 50 y 90 MPa, manteniendo ambas variables constantes durante cada ensayo. Se observó que a 80 MPa el material se endureció y disminuyó la velocidad de deformación de la etapa secundaria, mientras que a 85 MPa vuelve a aumentar dicha velocidad y el material gana ductilidad. En la Tabla 2 se indican los valores de dureza Vickers y de la velocidad de deformación de la etapa secundaria para tres tensiones: 75, 80 y 85MPa donde se evidencia el fenómeno mencionado.

Tensión (MPa)	Dureza [HV]	Velocidad de deformación (ϵ / h)
75	120	6,20101E-4
80	150	9,24246E-5
85	300	6,65214E-4

Tabla 2: Dureza y vel. de deformación de la etapa secundaria en probetas sometidas a creep a 900 °C

Este comportamiento se observa generalmente en las aleaciones de níquel y se denomina efecto Rafting, se presenta cuando el material permanece a altas temperaturas y consiste en un desplazamiento de las fases γ y γ' que produce una disminución del espaciado intercrystalino generando una tensión interna en el material. Esta transformación microestructural provoca una acumulación de dislocaciones sobre las fases hasta que estas dislocaciones trepan y el material se relaja. {4}

Por último, se estudió en cada uno de los ensayos, la evolución de la estructura del material luego de estar sometidos a creep; así la caracterización de la transformación permitió identificar las transformaciones de fase y su relación con la pérdida de la resistencia mecánica. En la figura 2 se observa que en el material ensayado a 80 MPa hay una disminución del espaciado intercrystalino y una mayor precipitación de carburos en borde de grano; lo cual indica que la variación de la resistencia y la ductilidad del material está vinculada con el mecanismo de endurecimiento y la cinética de transformación de la microestructura. Los resultados obtenidos son de interés para evitar el riesgo de fallas prematuras de equipos que se encuentran en esa condición de operación.

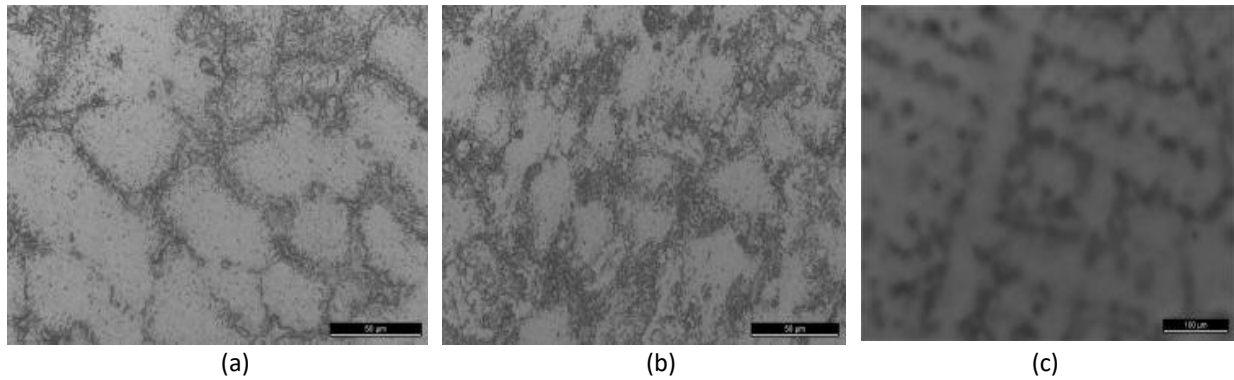


Figura 2: Microscopía óptica del acero HP-modificado luego de estar sometido a creep a 900 °C y tensiones de: a) 75MPa b) 80MPa y c) 85 MPa.

Referencias

- [1] ASM Metals Handbook – Vol.I, “Properties and Selection: Irons, Steels And High-Performance Alloys”, 2005, Ed. USA: ASM International.
- [2] A.K. Ray, K.S. Samarendra, N.T. Yogendra, J. Swaminathan, G. Das, S. Chaudhuri, R. Singh, “Analysis Of Failed Reformer Tubes”; Eng. Failure Anal., Vol. 10, 2003, 351-362.
- [3] C. Reed, C. Rae, “Physical Metallurgy of the Nickel alloys, 2014, Phys. Metall. 22, 2215 2290.
- [4] Z. Yu, X. Wang, F. Yang, Z. Yue, J. C. M. Li, “ Review of γ' Rafting in Nickel Alloys, 2020, Crystals, Vol. 10, 1095, 1- 24.

CREEP EN ALEACIONES BASE NIQUEL

F. Vazquez⁽¹⁾, J. Azcárate⁽¹⁾, G Gonzalez⁽¹⁾, L Moro*⁽¹⁾

(1) Grupo de Estudio de Materiales (GEMAT), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca
11 de Abril 461, Bahía Blanca, Argentina.
ggonzal@frbb.utn.edu.ar

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Las aleaciones base níquel se utilizan en aplicaciones en refinерías y plantas petroquímicas; su uso se debe a que en su composición química presentan un alto contenido de Ni, Cr y Mo que le otorgan una alta resistencia. El objetivo de este trabajo es realizar un estudio comparativo del comportamiento al creep de tres aleaciones con alto contenido de níquel: Incoloy 800 (30 Ni – 20 Cr), Inconel 601 (60 Ni – 25 Cr) y aceros de la serie HP (25 Cr – 35 Ni) las cuales poseen alta resistencia termomecánica asociada a la microestructura interna de la matriz.

Cuando los componentes de una planta industrial se encuentran sometidos a condiciones severas de temperatura y esfuerzos mecánicos, sufren una deformación plástica que continúa a lo largo del tiempo. Este proceso, denominado termofluencia o fluencia lenta (creep), se evidencia a partir de transformaciones en la microestructura del material y la pérdida de la resistencia mecánica [1].

El estudio de este fenómeno adquiere aún mayor importancia, cuando los materiales afectados son aceros destinados a industrias petroquímicas, plantas generadoras de energía y refinерías de petróleo, ya que sus componentes son utilizados durante largos períodos de tiempo y expuestos a condiciones severas de servicio. La importancia que tiene la comprensión del comportamiento de los materiales para el diseño industrial se debe principalmente al alto costo que representa para las industrias la rotura de sus equipos, problema que puede ser solucionado cuando se realiza una correcta selección del material.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento al creep de aleaciones base níquel que posee alta resistencia termomecánica asociada a la microestructura interna de la matriz [2].

Para el presente trabajo se determinó la composición química de las muestras. En la tabla 1, se presentan los elementos componentes y las concentraciones (% en peso) que se obtuvieron a partir de un análisis realizado con un espectrómetro de emisión por plasma, marca Spectromax modelo X.

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Mo	Fe	Al
HP – mod.	0.60	1.8	2.0	25	35	1.34	0.5	Bal.	--
INCOLOY 800 HT	0.006	--	--	20.1	30.9	--	--	46.2	0.51
INCONEL 601	0,03	0,12	0,20	21,94	58,5	--	--	17,39	1,45

Tabla 1. Composición química nominal de las aleaciones.

Se estudió la estructura del material mediante microscopía óptica, en la figura 1 se muestra la microestructura de los materiales, en estado de recepción, donde se observa que el Inconel 601 presenta una matriz de granos deformados de solución sólida gamma, con precipitados de carburos complejos (Fig. 1 a), el Incoloy 800H una matriz de granos equiaxiales de solución sólida gamma, con presencia de maclas en el seno de los mismos y un disperso de carburos complejos (Fig. 1b) y el acero HP una estructura dendrítica de granos de solución sólida gamma, con precipitados complejos interdendríticos (Fig. 1c). En todos los casos se utilizó para el ataque químico el reactivo Glicerregia (10 ml de HNO₃, 35 ml de HCl y 30 ml de glicerina).

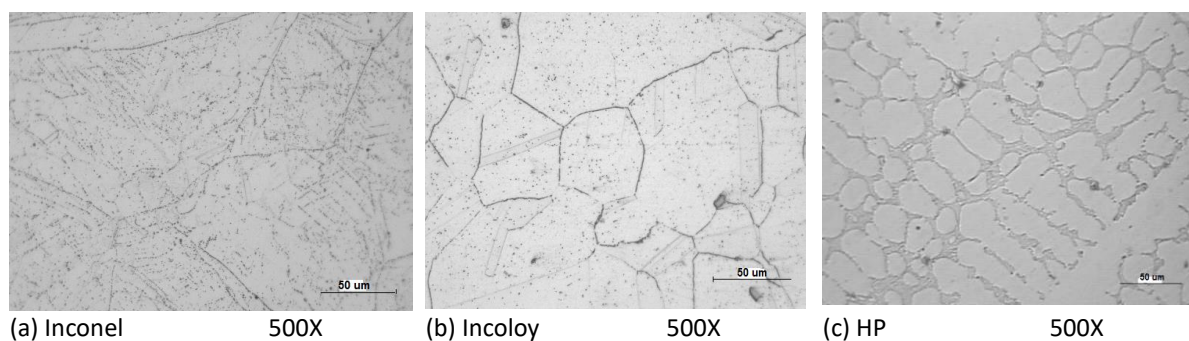


Figura N°1: Microscopía óptica de los aceros en su condición de recepción.

En la Tabla 2 se observan las velocidades de los aceros ensayados al creep, en ellas se evidencia que, a tensiones bajas, 80 MPa el acero HP es el que mejor responde, debido a que manifiesta una baja velocidad de deformación. A tensiones de trabajo medias o de 110 MPa, los aceros Inconel y HP se comportan parecido, con una velocidad de deformación similar. A tensiones altas, se repite el fenómeno anterior.

Velocidad mínima de creep (%/h)	80 MPa	110 MPa	131 MPa
Incoloy	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$9,01 \times 10^{-4}$
Inconel	$4,1 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$
HP	$4,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$

Tabla 2: Velocidades de deformación de los aceros ensayados al creep.

Luego de los ensayos de creep se verifican cambios estructurales los cuales inciden en el comportamiento mecánico. Así en la figura 2 (a) puede observarse en el Inconel masiva precipitación y generación de cavidades de creep. Para el Inconel una intensiva precipitación de carburos tanto en el seno de la matriz como en el borde de grano, con coalescencia de los mismos (figura 2 b). Finalmente, el Hp cuenta con una estructura detrítica compuesta por austenita (zonas claras) y carburos en borde detríticos.

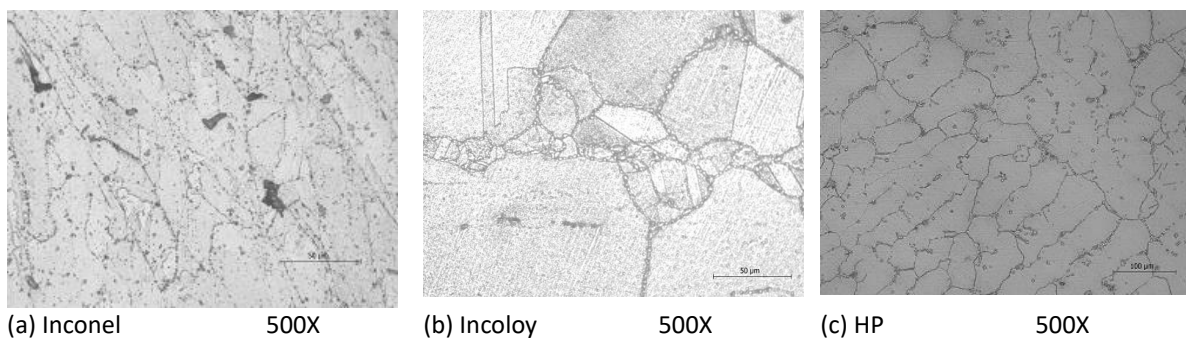


Figura N°2: Microscopía óptica de los aceros luego de ser ensayados al creep.

Por último, en la Tabla 3, se registran los valores de durezas Vickers al material luego de los ensayos de creep, estas mostraron que el acero Hp a bajas tensiones es el material que mayor dureza tenía, esta se asocia a la fina precipitación en borde dendrítico provocando un aumento de su resistencia al creep. El menos resistente es el acero Inconel e incluso se observan mayores cantidades de cavidades de creep.

Material	Dureza [HV] a 80 (MPa)	Velocidad de deformación (ϵ / h)
Incoloy	201	$4,4 \times 10^{-4}$
Inconel	252	$4,1 \times 10^{-6}$
HP	297	$4,0 \times 10^{-7}$

Tabla 3: Valores de durezas Vickers de los aceros ensayados al creep.

Referencias

- [1] ASM Metals Handbook – Vol.I, “Properties and Selection: Irons, Steels And High-Performance Alloys”, 2005, Ed. USA: ASM International.
- [2] A.K. Ray, K.S. Samarendra, N.T. Yogendra, J. Swaminathan, G. Das, S. Chaudhuri, R. Singh, “Analysis Of Failed Reformer Tubes”; Eng. Failure Anal., Vol. 10, 2003, 351-362.
- [3] C. Reed, C. Rae, “Physical Metallurgy of the Nickel alloys, 2014, Phys. Metall. 22, 2215 2290.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE NANOHILOS CILÍNDRICOS DE CoPt

Martina Arce*⁽¹⁾, **M. del Carmen Aguirre**⁽²⁾, **Julieta S. Riva**⁽³⁾ y **Paula G. Bercoff**^(1,2)

(1) Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF), Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, Córdoba, Argentina.

(2) Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG), CONICET, Córdoba, Argentina.

(3) Instituto de Físicoquímica de Córdoba (INFICQ), CONICET, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (Martina Arce): martina.arce@mi.unc.edu.ar

Tópico: T1 Metales y Aleaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un doctorado

Los nanohilos (NHs) magnéticos son objeto de estudio debido a sus interesantes propiedades. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos relativos a la fabricación de NHs de CoPt mediante electrodeposición sobre alúmina nanoporosa. Los NHs fueron obtenidos manteniendo constante el tiempo de electrodeposición y la concentración de la solución empleada, utilizando un potencial de electrodeposición de -0,6 V y de -0,8 V vs Ag/AgCl. Las muestras obtenidas se caracterizaron estructuralmente por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X, y las propiedades magnéticas se analizaron empleando un magnetómetro de muestra vibrante.

Las propiedades de los materiales magnéticos nanoestructurados son extraordinariamente diferentes de las de los sistemas magnéticos convencionales, lo que permite su uso potencial para una gran cantidad de aplicaciones relacionadas con sus propiedades magnéticas específicas [1]. En este campo, la preparación de nanomateriales de CoPt ha sido objeto de interés por sus posibles aplicaciones en medios de grabación [2] o su incorporación en microdispositivos [3].

En este trabajo se sintetizaron nanohilos (NHs) de CoPt por electrodeposición DC, empleando membranas de alúmina porosa con poros de 55 nm de diámetro. Las membranas se prepararon por anodizado en dos pasos a partir de una lámina de aluminio de pureza 99,997%, usando ácido oxálico como electrolito, a una temperatura de 2 °C y un voltaje de 40 V. Los NHs se depositaron por vía electroquímica, usando voltajes de -0,6 V y -0,8 V vs. Ag/AgCl, con un electrolito compuesto por una mezcla de soluciones de 0.015M Na₂PtCl₆ y 0.3 M CoSO₄. Las fases presentes y cristalografía de los NHs sintetizados, fueron determinadas por difracción de rayos X; su morfología y composición mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido y espectros EDS. Con el fin de caracterizar las propiedades magnéticas, se midieron los lazos de histéresis a temperatura ambiente, con el campo aplicado en dirección paralela y perpendicular al eje de los NHs, en un magnetómetro de muestra vibrante *Cryogenic* en un rango de ± 2 T. Se analiza el efecto de la composición de la aleación sobre sus propiedades magnéticas.

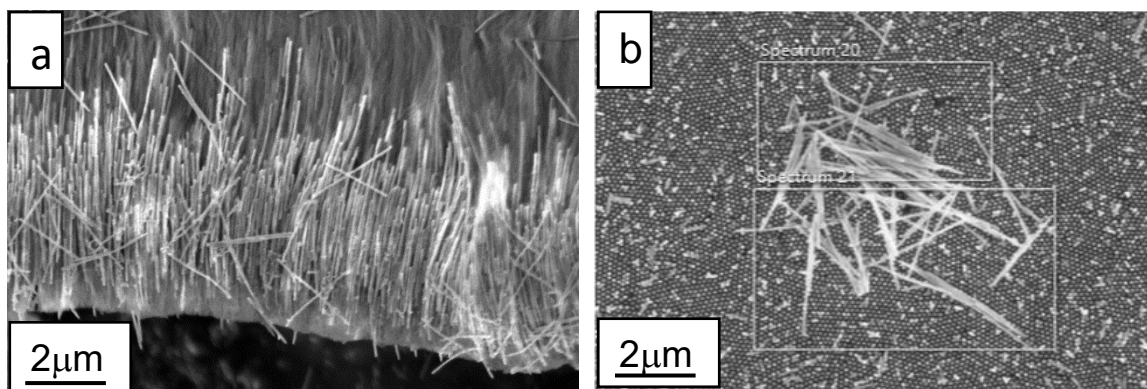


Figura 1: a) Imagen SEM mostrando una vista lateral de una membrana de alúmina con NHs Co₂₅Pt₇₅. b) Imagen SEM mostrando NHs de Co₄₈Pt₅₂ luego de disolver la membrana.

La *Figura 1* muestra los dos arreglos de NHs obtenidos por electrodeposición, unos sintetizados a $-0,8V$ de $2,9 \mu m$ de longitud y otros a $-0,6V$ de $2,5 \mu m$ de longitud, ambos de $55nm$ de diámetro. En la *Figura 2* se grafican los difractogramas de rayos X de ambas muestras. Se identificó la presencia de una fase cristalina Co-Pt, correspondiente a la fase fcc desordenada. Los picos en $2\theta \sim 40^\circ, 46^\circ, 68^\circ, 82^\circ$ presentes en ambos difractogramas, corresponden a la aleación $CoPt_3$. Los NHs obtenidos a $-0,8V$ poseen una composición rica en platino de ~ 75 at% Pt, mientras que los NHs obtenidos a $-0,6V$ se ven enriquecidos en cobalto con ~ 48 at% Co.

Los ciclos de histéresis de los arreglos de NHs (*Figura 3*) permitieron determinar que el eje de fácil magnetización se encuentra a lo largo del eje longitudinal de los hilos, indicando la presencia de una fuerte anisotropía de forma en ambas muestras. Se observa una disminución de la coercitividad en NHs ricos en Pt, y a su vez disminuye el efecto de forma en las propiedades magnéticas.

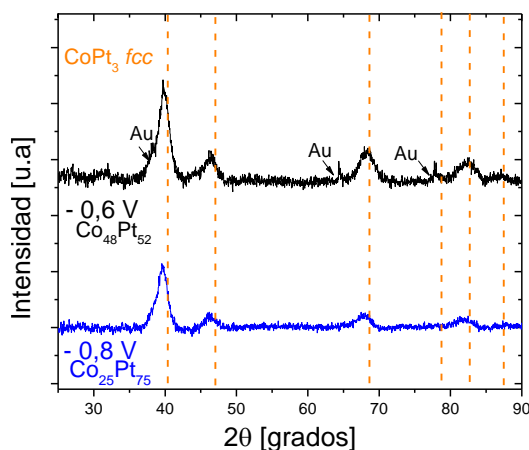


Figura 2: Difractogramas de rayos X de los arreglos de nanohilos de las aleaciones Co-Pt.

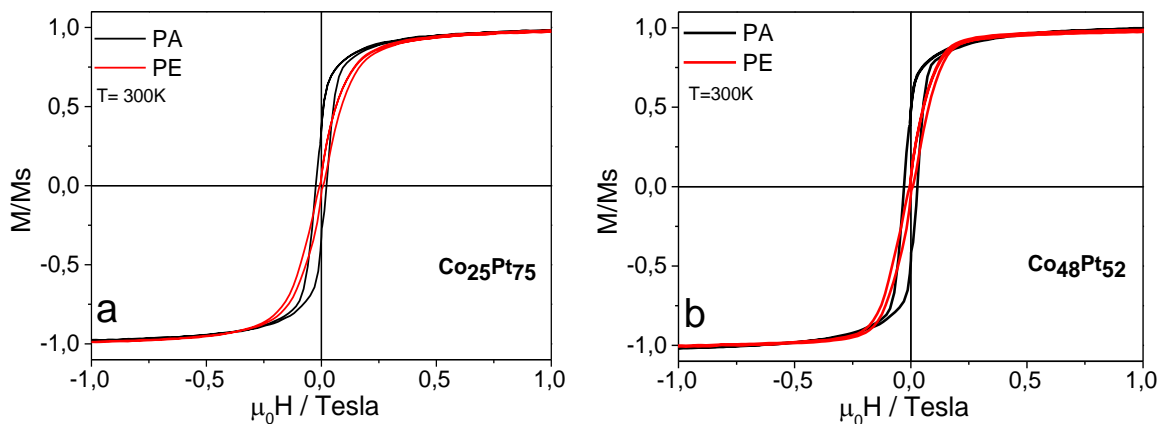


Figura 3: Ciclos de histéresis medidos a 300K para cada una de las muestras, en configuración PA (negra) y PE (roja). a) Ciclos de histéresis PA y PE para la muestra $Co_{25}Pt_{75}$. b) Ciclo de histéresis PA y PE para la muestra $Co_{48}Pt_{52}$

Muestra	Potencial de síntesis [V]	Longitud [$\pm 2 \mu m$]	Composición % at.		Tamaño de grano [nm ± 1]	$\mu_0 H_c //$ [mT ± 5 mT]	$\mu_0 H_c \perp$ [mT ± 2 mT]
			Co	Pt			
$Co_{25}Pt_{75}$	-0.8V	2,9	25	75	6	24	8
$Co_{48}Pt_{52}$	-0.6V	2,5	48	52	6	29	7

Tabla 1: Características morfológicas, químicas y magnéticas de los dos tipos de arreglos de NHs.

Como conclusión de este trabajo, se observa que el potencial de electrodeposición influye en la morfología, composición y propiedades magnéticas de los NHs. Para el caso de menor potencial (-0,6 V) se obtienen NHs de mayor contenido de Co mientras que para el otro (-0,8 V), resulta una composición más rica en Pt. Por otro lado, el comportamiento magnético de los sistemas indica que ambos poseen un eje fácil de magnetización cuando el campo se aplica paralelo al eje de los NHs, a pesar de la diferencia de sus composiciones.

Agradecimientos: M. A. agradece una beca doctoral inicial del FONCyT (PICT2020-Serie A-0984).

Referencias

- [1] M. Cortés, E. Gómez, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 689 (2013) 69–75.
- [2] N. Yasui, A. Imada, T. Den, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3347–3349.
- [3] Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, A. Kadri, J. Phys. D 39 (2006) 4523–4528

CARACTERIZACIÓN DE UNIONES TLPB IN718/BNi-2/IN718 Y SU INTERACCIÓN CON UN MEDIO AGRESIVO

G. Cofre⁽¹⁾, **M. Saugo**⁽²⁾, **D. García**⁽¹⁾, **C. Morell**⁽¹⁾, **C. Poletti**⁽³⁾ y **S. Sommadossi**⁽¹⁾

(1) Instituto de Investigación en Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería (IITCI CONICET-UNCo), 8300 Neuquén, Argentina.

(2) Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Dpto. de Ingeniería Química, UNS, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina

(3) Institute of Materials Science, Joining and Forming, Graz University of Technology, A-8010 Graz, Austria

gonzalocofre1996@gmail.com

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación y desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado)

Las superaleaciones base Níquel han sido extensamente utilizadas en diversas industrias debido a su excelente combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas. La soldadura por fusión de las superaleaciones a base de níquel suele ser difícil debido a la formación de compuestos intermetálicos perjudiciales en el área de soldadura que conducen a una disminución en las propiedades mecánicas de la unión. Para superar estos problemas, se introdujo el proceso de unión por fase líquida transitoria (TLP). El objetivo de esta investigación es estudiar la microestructura de la unión por TLPB de IN718/BNi-2/IN718 a 1000 CCa diferentes tiempos de unión por microscopía electrónica SEM-EDS y a partir de la misma analizar su influencia sobre el comportamiento en un medio agresivo, a partir de ensayos de polarización y EIS.

Una definición general de las aleaciones destinadas a aplicaciones a elevada temperatura comprende a aquellos materiales que presentan una buena resistencia mecánica y resistencia a la degradación ambiental en un rango de temperaturas entre 260-1200 CC [1]. Los rendimientos térmicos aumentan con el aumento de la temperatura máxima que pueden soportar los materiales y por lo tanto se buscan aleaciones que puedan soportar las cargas bajo condiciones térmicas más exigentes. Es por ello, que resulta fundamental que sean materiales estructuralmente estables y que retengan sus propiedades por períodos de tiempo prolongados bajo las condiciones de temperatura y tensión en ambientes agresivos.

En cuanto a los métodos de unión disponibles para este tipo de materiales, el método de unión por fase líquida transitoria (TLPB) constituye una alternativa interesante a las metodologías de unión convencionales. Esta técnica requiere la presencia de una fase líquida transitoria y la difusión de largo alcance en estado sólido. El principio físico de la metodología TLPB se basa en la interacción por difusión-reacción, bajo condiciones isotérmicas, de un sustrato y un metal de aporte en estado líquido. Este proceso genera nuevas fases en la zona de unión. El proceso TLPB puede separarse en tres etapas principales: disolución del metal de aporte, solidificación isotérmica y homogeneización.

El metal base utilizado en este experimento fue IN718 y como metal de aporte se utilizó una lámina de BNi-2. En la Tabla 1 se informan las correspondientes composiciones químicas en % peso.

Material	Ni	Cr	Fe	Si	Mo	B
INC 718	Bal.	23,8	22,6		4,7	
BNi-2	Bal.	7	3	4,5		3,1

Tabla 1: Composiciones de los materiales utilizados (%p/p)

Zona	Ni	Cr	Fe	Si	Fase sugerida
B	75,95	8,04	5,79	9,86	Solución sólida γ -Ni
C	80,52	5,37	3,05	9,06	Boruro rico en Ni-Si
D1	90,77	5,63	2,99		Boruro rico en Ni
D	7,37	89,48	1,14	0,87	Boruro rico en Cr
E	76,10	7,79	5,46	10,02	Solución sólida γ -Ni

Tabla 2: Composición en %at. en las diferentes zonas identificadas mediante SEM-EDS (Fig. 2).

En la Figura 1 se muestra una imagen SEM/EDS de la zona de unión superpuesta con un perfil de concentración (%at). En este caso se trata de una muestra con un espesor de unión de 150 μm obtenida luego de 15 min a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Se pueden apreciar las distintas microestructuras formadas en la zona de unión y su correlación con los picos del perfil ricos en Cr y otros ricos en Ni.

En la Figura 2 se observan con mayor detalle las distintas microestructuras y su correspondiente composición obtenida por análisis puntual EDS en la Tabla 2. Akbar et al. estudiando la unión de IN718 con IN600 utilizando como material de aporte BNi-2 [2], indicaron que la zona adyacente al material base se trata de una solución sólida de γ -Ni. También han sido reportados precipitados de boruros ricos en Cr y Ni en la zona de unión [2,3], lo cual concuerda con los porcentajes atómicos obtenidos en esta experiencia. Debido al alcance del EDS no se logró obtener mediciones de Boro con precisión para comparar con las fases postuladas. En la Tabla 2 también se mencionan las fases potenciales que se espera encontrar en cada una de las zonas identificadas.

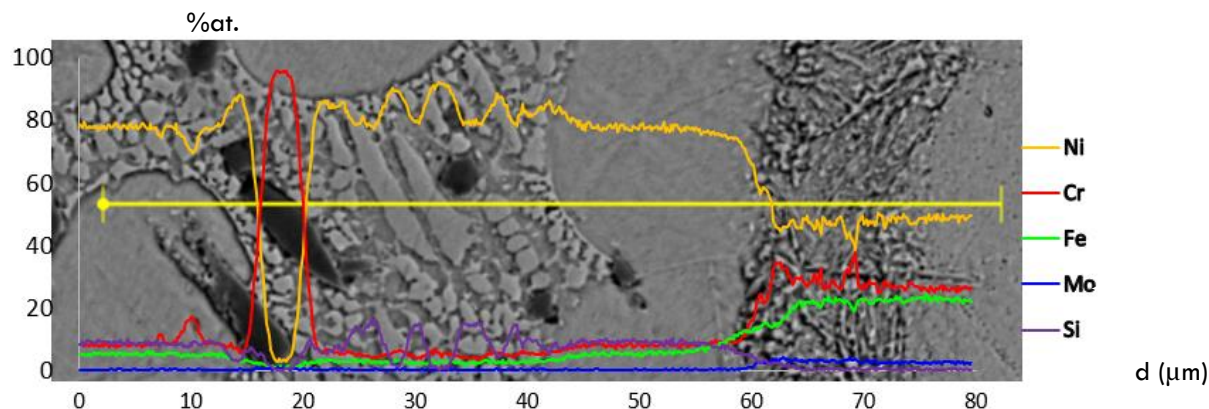


Figura 1: Micrografía SEM del corte transversal de la unión IN718/BNi-2/IN718 obtenida a 1000 $^{\circ}\text{C}$ durante 15 min. superpuesta a un perfil de composiciones obtenido por EDS.

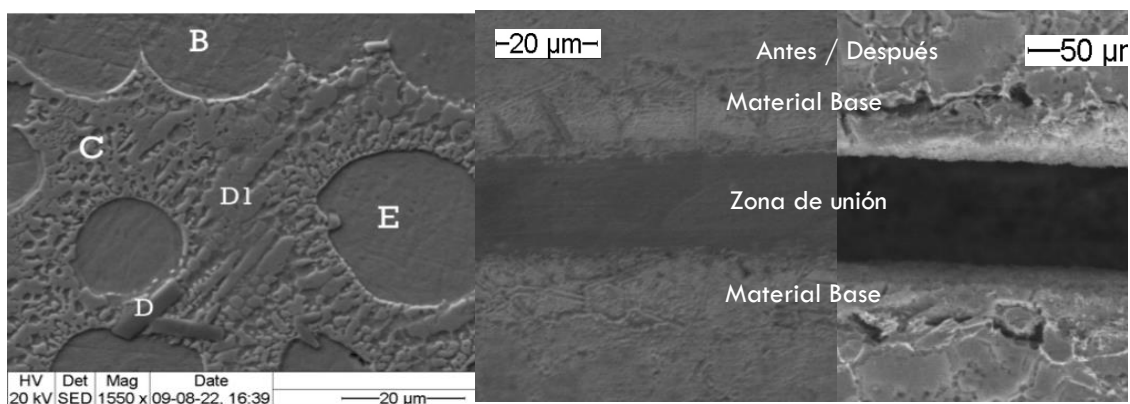


Figura 2: Imagen SEM de la microestructura de la unión IN718/BNi-2/IN718 de 150 μm , 15 min a 1000 $^{\circ}\text{C}$

Figura 3: Micrografía SEM de una de 30 μm , 10 min a 1000 $^{\circ}\text{C}$ antes y después del ensayo de polarización.

En la Figura 3 pueden apreciarse dos imágenes SEM de una muestra con un tiempo de unión de 10 min y un espesor de 30 μm antes (dcha.) y después (izq.) de realizar el ensayo de polarización potencioestática de 1 V durante 1 h en una solución de NaCl al 3,5 % p/p. Se puede ver como la zona de unión ha sufrido una importante degradación, mientras que el material base prácticamente no ha sufrido ninguna modificación.

A partir de los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica SEM-EDS se pudo realizar una primera identificación de los diferentes precipitados que se forman en la zona central de unión. Se pudo comprobar que estos precipitados corresponden con los reportados por otros autores (con muestras similares) en donde se obtienen precipitados ricos en Cr y Ni. La formación de intermetálicos eutécticos que contienen compuestos ricos en Cr en la línea central de las uniones conduce al agotamiento del elemento Cr en zonas adyacentes, lo que provoca que estas regiones sean susceptibles a la corrosión

selectiva. Se ha informado que cuanto menor es la zona con precipitados intermetálicos en la zona de unión mayor será la resistencia a la corrosión de la unión [4]. A partir de este punto de partida se abordarán nuevos conjuntos de parámetros de procesos de unión con el fin de relacionar como estos precipitados influyen en la resistencia a la corrosión de la unión. Se deberán identificar las fases presentes en la zona de unión para distintos parámetros de manufactura con el fin de correlacionar su comportamiento frente al entorno agresivo en contacto con el material base para identificar la microestructura óptima.

Referencias

- [1] Davis, J. R. (1997). Heat-resistant materials. ASM Specialty Hand-book, 361-365.
- [2] Akbar Davoodi Jamaloei, Ali Khorramb, Abed Jafari. Characterization of microstructure and mechanical properties of dissimilar TLP bonding between IN718/IN600 with BNi-2 interlayer. *Journal of Manufacturing Processes* 29 (2017) 447–457.
- [3] A. Yarmou Shamsabadi, R. Bakhtiari b, G. Eisaabadi B. TLP bonding of IN738/MBF20/IN718 system. *Journal of Alloys and Compounds* 685 (2016) 896-904.
- [4] Farzam Arhamia, Seyyed Ehsan Mirsalehia, Amirhossein Sadeghiana, Mohammad Hossein Joharb. The joint properties of a high-chromium Ni-based superalloy made by diffusion brazing: Microstructural evolution, corrosion resistance and mechanical behavior. *Journal of Manufacturing Processes* 37 (2019) 203–211.

ACEROS CON MUY ELEVADO CONTENIDO DE MANGANESO DE USO EN MINERÍA: MECANISMOS DE RESPUESTA AL DESGASTE ABRASIVO

M. Doldán^{*(1,2)}, **M. Ohanian**^{*(1)}, **S. Brühl**⁽³⁾ y **M. Duarte**^(2,4)

(1) Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Julio Herrera y Reissig 565, Montevideo, Uruguay

(2) Laboratorio de Desarrollo de Nuevos Materiales, Tubacero S.A., Cnel. Raíz 949, CP12900 Montevideo, Uruguay

(3) Grupo de Ingeniería de Superficies, Fac. Reg. Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Ing. Pereyra 676, CP3264, Argentina

(4) Grupo de Ingeniería de Materiales, Inst. Tecn. Reg. Sur-Oeste, Universidad Tecnológica del Uruguay, Horacio Meriggi 905, CP60000, Paysandú, Uruguay

* Correo Electrónico (autor de contacto): mdoldan@fing.com.uy

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Actualmente, grandes productores mundiales han comenzado a ofrecer productos para molienda con muy alto contenido de manganeso (18% o más) alegando que dicha variación mejora la resistencia al desgaste. Este tipo de productos no se produce actualmente en Uruguay y raramente en la región. En el presente trabajo se presenta la respuesta de acero de muy alto contenido de manganeso (Mn 18%) en comparación al acero al manganeso estándar (Mn 12%) respecto a la resistencia al desgaste, así como también el tratamiento térmico requerido. Por otro lado, se determina el comportamiento corrosivo de ambas aleaciones.

El acero al manganeso estándar (1,2% carbono y 12% de manganeso) es ampliamente utilizado por la industria minera en general y la industria del cemento en particular. Es conocido por su capacidad de generar endurecimiento por trabajado, así como valores interesantes de resistencia y ductilidad, y una aceptable resistencia al desgaste. Existen diferentes enfoques respecto al mecanismo de endurecimiento de estos materiales: deformación dinámica, interacción de dislocaciones con átomos de carbono y maclado o fallas por apilamiento [1] [2] Si el fenómeno es producto de uno de estos mecanismos o una combinación de todos es una discusión que se mantiene. Recientemente han surgido nuevas familias de estos materiales, con aumentos considerables en el contenido de carbono y manganeso. Pueden ser encontradas aleaciones con contenidos de 18%, 20% y 24% de manganeso, acompañados de incrementos significativos del contenido de carbono [3]. Existen escasos estudios referidos al desgaste abrasivo del acero al manganeso estándar, con una casi nula presencia de datos con respecto a aleaciones de muy alto contenido de manganeso. Es, por tanto, para estos materiales de “nueva generación”, con contenidos elevados de manganeso que se busca estudiar: qué combinación de aleantes y tratamiento térmico optimiza la resistencia al desgaste abrasivo. Además, se debe evaluar el mecanismo microestructural que provoca el endurecimiento por trabajado en componentes de muy alto contenido de Mn, así como la diferencia respecto del mecanismo del acero al manganeso estándar con la intención de ampliar la base de conocimiento en referencia a este fenómeno en particular [4]. Por otra parte, el acero al manganeso se caracteriza por una baja resistencia a la corrosión, siendo ésta su principal desventaja. Es de interés, por tanto, conocer el efecto combinado del daño por corrosión concomitante al daño abrasivo, determinar el mecanismo predominante y el carácter sinérgico de los fenómenos.

En el presente trabajo, las muestras ensayadas son prismas de 10 cm x 3cm x 1cm cuya composición química se determinó mediante OES. El equipo utilizado es HITACHI- Foundry-Master Smart bajo la norma ASTM- E2209-22. Las mismas son sometidas a temple al agua luego de calentamiento a 1080°C. Por otro lado, el tratamiento mecánico consiste en golpear la muestra con un martillo neumático de ambos lados de la muestra en caras opuestas durante 1 minuto, análogo al utilizado a escala industrial. Para la evaluación de las propiedades mecánicas, las muestras son sometidas a ensayos micro dureza para el cual el equipo utilizado fue innova test modelo Falcon 490 y de dureza utilizando el durómetro rockwell marca Wilson bajo la norma ASTM E18-15. Se determina la velocidad de corrosión mediante un barrido de corriente-potencial. El barrido se realiza con un tiempo de estabilización de una hora, con una velocidad de barrido de 1 mV/s. Se utiliza la interfase Gamry- Reference 600+ como fuente de voltaje. Las muestras

se ensayan dos soluciones: NaCl 0,1N y una solución Na₂SO₄ 0,1N lo que permite evaluar el comportamiento en diferentes medios salinos.

Para los diferentes ensayos se utilizan dos muestras cuya composición química expresada en %m/m se presenta en la Tabla 1.

Muestra	C	DS	Si	DS	Mn	DS	Cr	DS
A	1,38	0,031	0,502	0,0054	18,7	0,23	1,57	0,038
B	1,01	0,008	0,52	0,0051	12,0	0,11	0,97	0,016

Tabla 1: Composición de las muestras utilizadas

Los resultados de micro dureza para las muestras A y B, con y sin tratamiento mecánico, se presentan en la Figura 1.

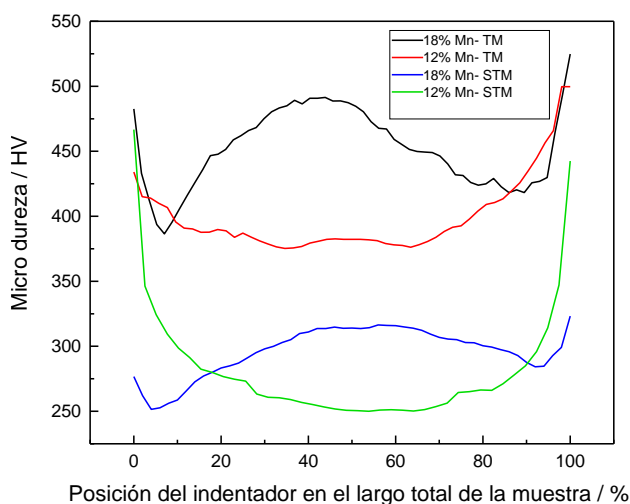


Figura 1: Micro dureza de lado a lado de la muestra, tratada mecánicamente en dos caras opuestas.

La micro dureza obtenida para las muestras con mayor contenido de manganeso es mayor (manteniendo constante el tratamiento mecánico). Mientras que, si se mantiene constante la composición química, la micro dureza aumenta con el tratamiento mecánico, ver Figura 1. Sin embargo, durante los ensayos de micro dureza se observó un aumento de esta a lo largo de toda la muestra, no únicamente en la zona transformada microestructuralmente. Las muestras tratadas son pequeñas en comparación el tamaño de un martillo real donde si se observa una diferencia de macro dureza cerca y lejos de la zona tratada mecánicamente. Los resultados de barrido de potencial se presentan en la Figura 2.

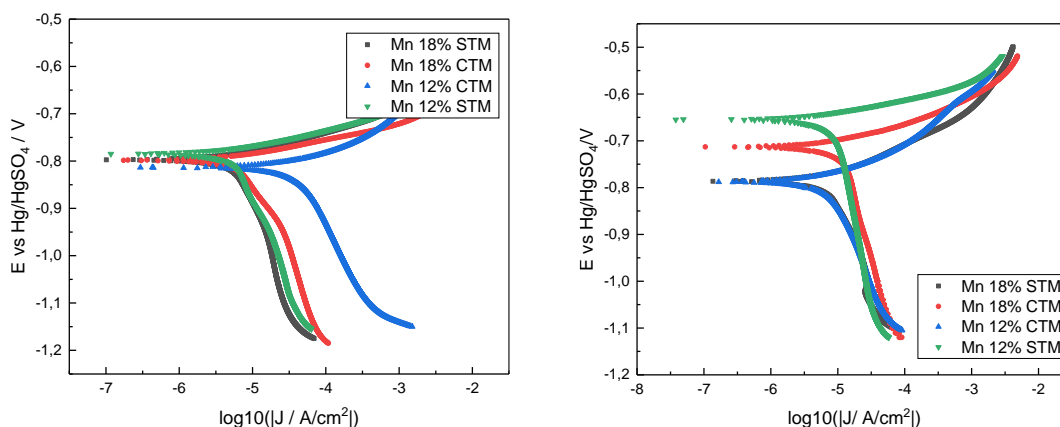


Figura 2: Barrido corriente potencial para Na₂SO₄ 0,1 N (izquierda) y NaCl 0,1N (derecha).

Para los ensayos en sulfato de sodio se encuentran valores de velocidad de corrosión entre 2 y 16 mpy. Mientras que para los ensayos en cloruro de sodio las velocidades varían entre 3 y 6 mpy. En el ensayo con NaCl 0,1 N, dentro de las muestras con 18% de manganeso, la muestra con tratamiento mecánico presentó un potencial de corrosión mayor que aquella sin tratamiento mecánico. Sin embargo, las muestras de 12% de manganeso tienen un comportamiento inverso. Por otra parte, la muestra de 12% de manganeso sin tratamiento mecánico presentó el mayor valor de potencial de corrosión.

El aumento del contenido de manganeso del 12% al 18% aumenta la micro dureza de las muestras en un 20%, mientras que el tratamiento mecánico la aumenta en un 50%. La micro dureza aumentó en la totalidad de las muestras, no sólo en la zona transformada microestructuralmente, sugiriendo que podría haber otras variables más allá de la transformación microestructural generan el endurecimiento por trabajado. No se observan grandes variaciones en la velocidad de corrosión al variar la composición química para ambas soluciones utilizadas. El alto valor del potencial de corrosión para las muestras con 12% de manganeso en cloruro de sodio podría indicar una posible corrosión localizada.

Agradecimientos: A la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (URU), al Instituto de Ingeniería Química de la Universidad de la República (URU), Laboratorio de ciencia e ingeniería de materiales, Instituto Tecnológico Regional-Norte, UTEC (URU), Grupo de Ingeniería de Superficies, Universidad Tecnológica Nacional (ARG) y a la empresa Tubacero SA.

Referencias:

- [1] H.R. Jafarian, M. Sabzi, S.H. Mousavi Anijdan, A.R. Eivani, N. Park, The influence of austenitization temperature on microstructural developments, mechanical properties, fracture mode and wear mechanism of Hadfield high manganese steel, *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 819-831 (paper).
- [2] M.A.C. Núñez, *Endurecimiento Mediante Explosivos Del Acero Hadfield*, 2012, Editorial Académica Española (libro).
- [3] P.C. Machado, J.I. Pereira, A. Sinatora, Abrasion wear of austenitic manganese steels via jaw crusher test, *Wear*, 2021, 203726 (paper).
- [4] A. Karanam, A. Prasad, L. Bichler y R. Birnie-Browne, In-service Performance of High-Manganese Steel Clinker Crusher Hammer, *International Journal of Metalcasting*, 2021, 573–584 (paper).



ESTUDIO MACROESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL EN ALEACIONES HIPOEUTECTICAS AL-SI SOLIDIFICADAS DIRECCIONALMENTE

E. R. Ibáñez ^{*⁽¹⁾}, **C.D. Rodríguez** ⁽¹⁾, **P. R. Alonso** ⁽²⁾, **A. E. Ares** ⁽¹⁾

(1) Universidad Nacional de Misiones (UNaM). Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN). Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). Programa de Materiales y Físicoquímica. (ProMyF).

(2) Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). División Aleaciones Especiales. Departamento Transformaciones y Propiedades. Gerencia de Materiales. Gerencia de Área Energía Nuclear. Instituto Sábato.

*Correo Electrónico (autor de contacto): edgarfcf@gmail.com

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

En este trabajo se llevaron a cabo experimentos de solidificación unidireccional en un horno tipo Bridgman con aleaciones Al-4%Si y Al-6%Si, empleando diferentes velocidades de enfriamiento, V_e . La curva de enfriamiento se utilizó para determinar los valores de las velocidades de enfriamiento, V_e y las velocidades de crecimiento dendrítico, V_c . Se observó que el tamaño de grano columnar (longitud y ancho) y el espaciamiento dendrítico secundario (λ_2) disminuyeron con el aumento de la V_e . También, se observó la presencia de una zona de transición columnar a equiaxial, TCE. Asimismo, se midieron los valores de la microdureza Vickers, HV, determinándose que los valores de HV aumentaron conforme lo hace la V_e y el contenido de Si, debido al aumento de la fase β y al refinamiento de las laminillas del eutéctico.

El silicio (Si) es uno de los elementos de aleación importantes incorporados en las aleaciones base aluminio (Al). Su adición se utiliza para mejorar la colabilidad, reducir la contracción y para obtener propiedades mecánicas superiores. Las aleaciones Al-Si forman parte de los sistemas eutécticos debido a que la adición de aleantes causa una disminución de la curva *liquidus*, la cual une los puntos de fusión de los aleantes puros (aluminio y silicio) con el punto eutéctico. Este último, indica la composición eutéctica, y es el punto de fusión mínimo donde la fase mixta sólido-líquido ($L+\alpha$ ó $L+\beta$) desaparece y corresponde a la concentración de Si de un 12,6% a una temperatura de 577CC. La microestructura consiste en dos fases sólidas independientes del aluminio (α) y silicio (β) cuyas estructuras cristalinas permiten el acomodamiento entre sí de átomos provenientes de ambas partes [1]. En ciertas condiciones de enfriamiento se observan estructuras más complejas compuestas por granos equiaxiales y columnares. Esta forma de solidificación ocurre si los granos equiaxiales pueden nuclear y crecer en el líquido adelante del avance del frente columnar, resultando en una transición de la zona columnar a la zona equiaxial central (TCE) [2-4]. Generalmente, los parámetros que controlan la estructura y en consecuencia las propiedades mecánicas son la composición química, el tratamiento de los metales líquidos, la velocidad de enfriamiento y el gradiente de temperatura. Entre ellos, la V_e juega el papel más importante. El efecto de la V_e en las características estructurales de las aleaciones base aluminio, como el tamaño de grano, el λ_2 , la estructura y morfología del silicio [5-6]. Como conclusión general, estos autores encontraron que, al aumentar la velocidad de enfriamiento, se refina el tamaño del grano, se modifican las partículas de silicio y disminuye el λ_2 .

El propósito del presente trabajo es investigar la dependencia del gradiente de temperatura, G_t , la velocidad de enfriamiento, V_e , la velocidad de crecimiento, V_c y su influencia en la macro y microestructura de la aleación, así como sobre la microdureza, HV, en las aleaciones de Al-4% Si y Al-6%Si (porcentajes en peso).

Se utilizó Al de 99,99% de pureza y una aleación madre (Al-50%Si) a fin de obtener las aleaciones con las concentraciones ensayadas. Se realizaron los ensayos de solidificación direccional en un horno tipo Bridgman. Los datos térmicos de los ensayos fueron colectados por un adquirente de datos, al que se conectaron 6 termocuplas tipo K, las cuales registran segundo a segundo el proceso de enfriamiento y la solidificación. Las macroestructuras de la aleación se observaron visualmente y por microscopía óptica. Las microestructuras de la aleación se caracterizaron mediante un microscopio óptico metalográfico y un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la Univ. Nac. La Plata, en modo de electrones retro dispersados.

En la Figura 1 (a) se observa la curva de enfriamiento de la aleación Al-4%Si. La misma comienza a la temperatura del *Liquidus* (aproximadamente a 645°C). Al alcanzar la temperatura eutéctica del Al-Si, la solidificación procede a una temperatura casi constante, dando lugar a la formación de la fase sólida eutéctica en el espacio que quedan entre los brazos dendríticos. Esta fase está constituida por partículas de α -Aluminio + β -Silicio, como se observa en la micrografía de la imagen esquemática en la Figura 1(a). La macroestructura se presenta en la Figura 1(b); consiste en granos columnares alargados alineados y aproximadamente paralelos a la dirección del flujo de calor, así como de granos equiaxiales de tamaños variables y orientaciones aleatorias. La TCE se forma en el límite compartido en el que se encuentran las dos zonas.

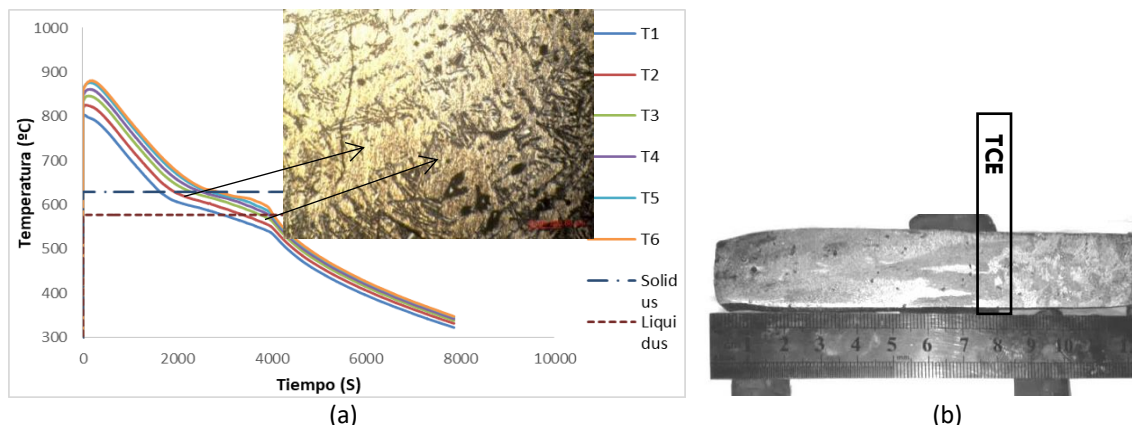


Figura 1: (a) Curva de enfriamiento de la aleación Al-4%Si con áreas designadas de fases típicamente precipitadas. (b) Macroestructura con TCE de la aleación Al-6%Si.

En la Tabla 1 se presentan los datos de HV vs λ_2 de las aleaciones estudiadas. Se observa que los valores de HV son mayores cuando los λ_2 son menores, así como también los valores de HV aumentan gradualmente conforme aumenta la distancia desde la base de la probeta, y además, con el aumento del contenido de silicio.

Al-4%Si	λ_2 (μm)	HV α (kg/mm ²)	HV $\alpha+\beta$ (kg/mm ²)	Al-6%Si	λ_2 (μm)	HV α (kg/mm ²)	HV $\alpha+\beta$ (kg/mm ²)
Columnar (5mm)	89,04	47	65,1	Columnar (5mm)	82	49,55	74,1
TCE (70mm)	130,23	45,9	61,5	TCE (70mm)	106	46,7	65,4
Equiaxial (95mm)	135,80	44,8	59,8	Equiaxial (110mm)	113	45,1	62,2

Tabla 1: Valores de microdureza vs los valores de λ_2 a diferentes distancias de la base de las probetas.

En la Figura 2 (a) se presentan los valores experimentales promedio en función de la distancia desde la interfaz enfriador-molde obtenida en este trabajo. Se observó un aumento de λ_2 con la distancia desde la superficie de extracción de calor. A fin de hallar una relación de λ_2 con la variable de solidificación de V_c se presentan los datos promedios en la Figura 2(b). Se observa que los valores más altos de la V_c se obtienen en la zona cercana a la base del horno (enfriador con agua), con un perfil decreciente a medida que nos alejamos de la base; esta influencia se tradujo de tal manera de que los valores de λ_2 disminuyeron a medida que aumentó la V_c .

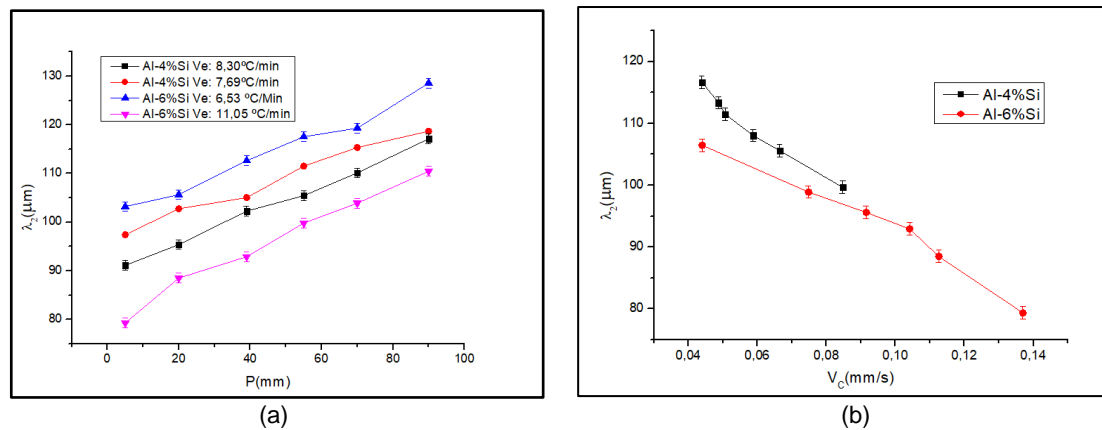


Figura 2: (a) Valores de λ_2 función de la distancia P del enfriador de la base del horno.
(b) Valores de λ_2 en función de V_c . Aleaciones Al-4%Si y Al-6%Si

Referencias

- [1] M. A. Moustafa, F. H. Samuel, H. W. Doty, S. Valtierra, Effect of Mg and Cu additions on the microstructural characteristics and tensile properties of Sr-modified Al–Si eutectic alloys, *Int. J. Cast Metals Res.*, 2002, 235–53.
- [2] L. A. Baptista, K. G. Paradela, I. L. Ferreira, A. Garcia, Experimental study of the evolution of tertiary dendritic arms and microsegregation in directionally solidified Al–Si–Cu alloys castings, *Journal of Materials Research and Technology*, (2019), 1515-1521.
- [3] C. Cui, Y. Wang, K. Zhang, C. Wu, W. Liu, Deng, L., H. Su, Crystal growth mechanism of directionally solidified Fe–Al–Ta eutectic composites at higher solidification rates, *Vacuum*, 2022, 199, 110922.
- [4] A. S Román, E. R. Ibañez, C. M. Méndez, M. Pedrozo, G. R. Kramer, N. S. Zadorozne, A. E. Ares, Electrochemical properties of diluted Al-Mg alloys with columnar-to-equiaxed transition, *Frontiers in Materials*, 2022, 9, 857671.
- [5] M. Djurdjevič, M. Grzinčič, The effect of major alloying elements on the size of secondary dendrite arm spacing in the as-cast Al-Si-Cu alloys, *Archives of Foundry engineering*, 2012, 12.
- [6] M. Neuser, O. Grydin, A. Andreiev, M. Schaper. Effect of solidification rates at sand casting on the mechanical joinability of a cast aluminium alloy. *Metals*, (2021) 11(8), 1304.



CARACTERIZACIÓN DEL ESTADO DE RECEPCIÓN DE UN ACERO SA 508 GR. 3 CL.1 EN UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO USANDO ELECTRONES RETRODIFUNDIDOS

P. Peláez ^{*(1)}, **E. F. Cubilla Ríos** ⁽¹⁾, **C. A. Danón** ⁽²⁾ y **C. P. Ramos** ^(1,3)

(1) Gerencia Investigación y Aplicaciones, CNEA, Centro Atómico Constituyentes, Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina.

(2) Gerencia Materiales, CNEA, Centro Atómico Constituyentes, Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina.

(3) Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET), Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): pablopelaez@cnea.gov.ar

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

En este trabajo se emplearon técnicas de caracterización metalográfica, como microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido con detección de electrones retrodifundidos y electrones secundarios, para analizar el estado metalúrgico de recepción de un acero SA 508 Gr.3 Cl.1. Se observaron distintas morfologías de precipitación de carburos, lo que permitió distinguir dos tipos de regiones diferenciadas, zonas segregadas y matriz. Las zonas segregadas están asociadas a la macrosegregación química durante el proceso de colada del acero. El uso de la señal de electrones retrodifundidos permitió revelar orientaciones cristalinas en la matriz y concentraciones de carburos en la zona segregada.

La tendencia actual en la industria nuclear se enfoca en aumentar la vida útil de las instalaciones y garantizar la integridad estructural de sus componentes. Los aceros de bajo carbono y baja aleación, como el SA 508, son ampliamente utilizados debido a su buena resistencia, tenacidad, soldabilidad y costo [1]. En particular se utilizan en la fabricación de recipientes a presión (RPV, en inglés) de reactores de fisión [2]. Este proceso implica la forja de piezas de gran tamaño, que puede resultar en la aparición de defectos tales como la segregación de elementos de aleación. Estos defectos generan microestructuras más duras, pero menos tenaces que las correspondientes a una muestra homogénea, comprometiendo así las propiedades mecánicas deseadas [3].

En este trabajo se busca caracterizar la microestructura en el estado de recepción de un acero SA 508 mediante microscopía óptica (OM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). En esta última, las señales BSE estudiadas contienen una componente debida al contraste por el número atómico promedio y otra debida a la orientación cristalina de la superficie estudiada. Además, se realizaron ensayos de difracción de rayos X cuyos resultados fueron analizados por el método de refinamiento de Rietveld.

El estudio se llevó a cabo en un acero SA 508 Gr.3 Cl.1 (0.17C-1.46Mn-0.81Ni – 0.15Cr – 0.08Cu – 0.007P – 0.002S), forjado y sometido luego a un conjunto de tratamientos térmicos, que comprendieron una etapa de austenización a 920 °C durante 8 hs, seguida de un templado en agua y revenido a 655 °C por 12 hs, con enfriamiento al aire. Se incluyó en resina conductora una muestra de 100 mm x 100 mm x 1.5 mm, se desbastó utilizando papeles abrasivos de diferentes granulometrías y se pulió con pasta de diamante hasta 1 µm. Luego se procedió a hacer un ataque químico con Nital 4% durante 10 s para OM y de 15 s para el análisis por SEM con electrones secundarios (SE), con la finalidad de obtener una mayor resolución. Para la caracterización mediante BSE, se realizó un pulido adicional con sílica coloidal de 0.5 µm durante 15 m, sin ataque químico posterior.

A partir de lo observado por OM (Fig. 1) se pueden diferenciar dos tipos de regiones en el material: la zona matriz (ZM) y la zona segregada (ZS). En la ZM se aprecia una distribución espaciada de carburos, en algunos casos con una dirección preferencial. Por otro lado, en la ZS los carburos se distribuyen de manera más densa y homogénea.

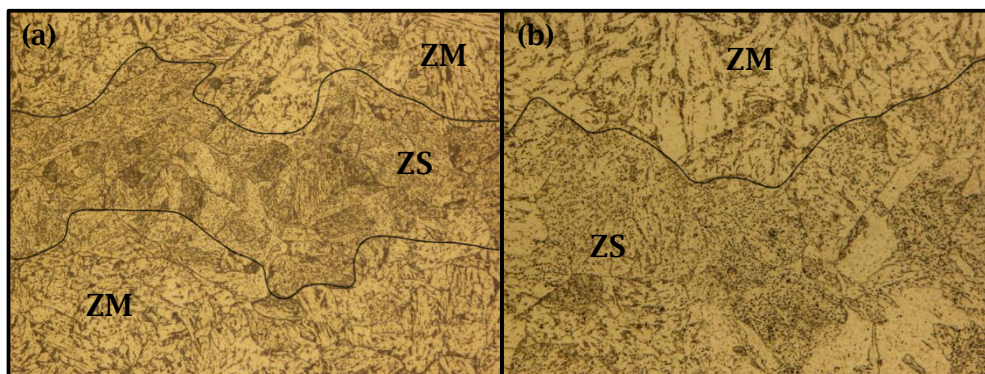


Figura 1: Micrografías ópticas para el estado de recepción del acero SA 508: (a) zona matriz (ZM) y zona segregada (ZS), (b) ampliación de la ZS.

Por otro lado, en la Fig.2(a), se observa la morfología de la ZM, característica de una mezcla no uniforme de ferrita y carburos debido al revenido de estructuras bainíticas. En la Fig.2(b) se pueden identificar áreas con una distribución espaciada y uniforme de carburos, los cuales presentan una morfología ligeramente alargada y una posible orientación preferencial. En la ZS (Fig. 2(c)), se advierte una estructura más fina, posiblemente relacionada con la presencia de bainita inferior revenida, como se ha mencionado en investigaciones previas [4]. Además, se aprecia una mayor densidad y una distribución homogénea de carburos en comparación con la ZM. Este conjunto de observaciones corrobora lo informado en trabajos anteriores [5].

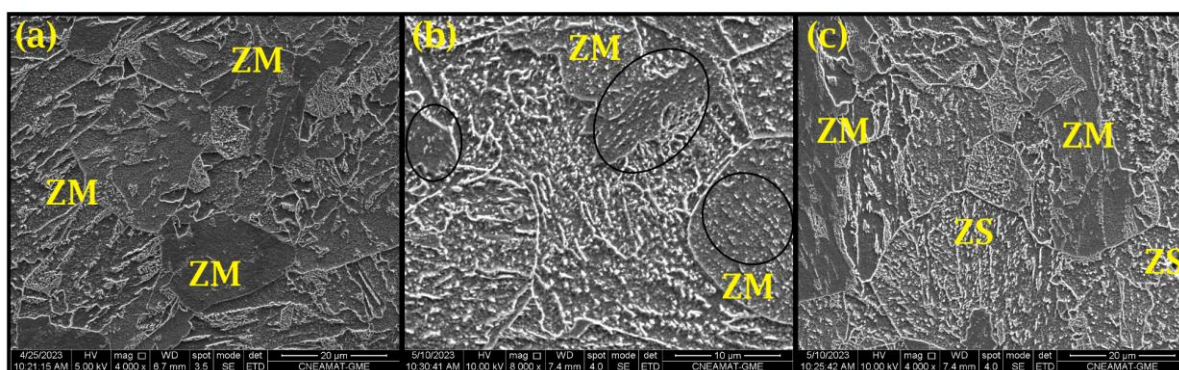


Figura 2: Micrografías SEM: (a) ZM, (b) ampliación de la ZM que revela carburos con orientaciones preferenciales (elipses negras), (c) carburos en ZS.

En la Fig. 3, la imagen BSE muestra diferencias de contraste que indican la presencia de una subestructura con un nivel de detalle mayor que el que denotan las imágenes de SE. Dentro de un ex-grano austenítico se observan variaciones de tonos de grises atribuidas a las diferentes orientaciones cristalinas de la estructura acicular de la bainita revenida. Los carburos aparecen como partículas oscuras dispersas en la matriz, demarcando en ciertos casos los viejos bordes de grano austenítico y sugiriendo, en algunas zonas, una posible orientación preferencial. Además, se identifican concentraciones de carburos en regiones características de la ZS, Fig. 3(b).

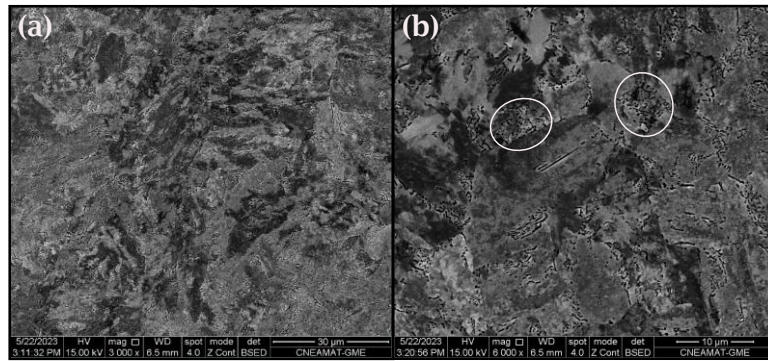


Figura 3: Imagen de la señal BSE: (a) ZM, (b) ampliación de la ZS con distribución de carburos (elipses de color blanco).

En conclusión, utilizando técnicas metalográficas se observaron regiones segregadas con una distribución homogénea de precipitados, lo que sugiere una posible macrosegregación durante la solidificación del acero. Además, se identificaron áreas de menor densidad de carburos, con morfología alargada y orientación preferencial, las cuales se atribuyen a la matriz. Por otro lado, la técnica de contraste usando la señal BSE proporcionó información cualitativa preliminar sobre la existencia de estructuras con diferentes orientaciones dentro de un mismo ex-grano austenítico. Sin embargo, debido a la historia termomecánica del material, resulta difícil determinar la estructura bainítica original que el acero posee antes del revenido y establecer los límites precisos entre las zonas segregadas y la matriz.

Referencias

- [1] S.J. Zinkle, G.S. Was, Materials challenges in nuclear energy. *Acta Materialia*. 61:735-758, 2013.
- [2] S.M. Goldberg, R. Rosner, Nuclear reactors: Generation to generation, American Academy of arts & Sciences, 2011.
- [3] C. Maidorn, B. Blind, Solidification and Segregation in Heavy Forging Ingots. *Nuclear Engineering and Design*, 84, pp. 285-296.
- [4] E.J. Pickering, H.K.D.H. Bhadeshia, Macroseggregation and microstructural evolution in a pressure vessel steel, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 45, pp. 2983–2997, 2014.
- [5] V.G. Dutto, Comportamiento en transformación y caracterización microestructural de aceros para recipientes a presión de reactores nucleares, Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología Prof. Jorge Sábato UNSAM/CNEA (2011).



CONFORMADO DE BARRAS DE Ag-In-Cd PARA PROYECTO CAREM-25

M.J. Todarelli*(¹), S.V. Ilarri(¹) y M.A. Acosta(¹) C.N. Aderete(¹) S.J. Alvarez Borzino(¹) G.D. EL Bis(¹)

(1) División de Aleaciones Especiales, Gerencia de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyente, Av Gral. Paz 1499, Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina

(2) Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): alderete@cnea.gov.ar

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

El presente trabajo de Tesis propone la resolución de los problemas relacionados con una solicitud interna de CNEA- División Aleaciones Especiales (CNEA-CAC) - a saber, la fabricación de las pastillas absorbentes de aleación Ag₁₅In₅Cd a ser utilizadas en el sistema de control de reactividad del reactor CAREM-25. Haciendo foco en el estudio de recristalización

Para lograr entregar un producto con un tamaño de grano regular, libre de tensiones propias del estado bruto de colada y, conseguir una homogenización de la composición química, se plantea el estudio de recristalizado, el cual, tiene dos vertientes:

1-Determinación de la energía de activación por medio del estudio con el calorímetro. Aquí se plantea el ensayo de probetas con diferentes grados de deformación, las cuales, serán recocidas con ciclos isotérmicos y se espera encontrar la temperatura a la cual la reacción endotérmica de recristalizado se hace más acentuada, de esta forma, se tendrán determinadas las temperaturas de recristalizado para cada grado de deformación y la energía de activación del proceso.

2-Medición de durezas para diferentes grados de deformación. Se practicarán deformación por medio de esfuerzos de compresión y luego serán medidas las durezas para relacionar la variación de la acritud con la deformación.

Se expondrán los valores de dureza de las probetas en los estados: recristalizadas a temperaturas entre 400 y 660°C, recristalizadas a 630°C, deformadas.

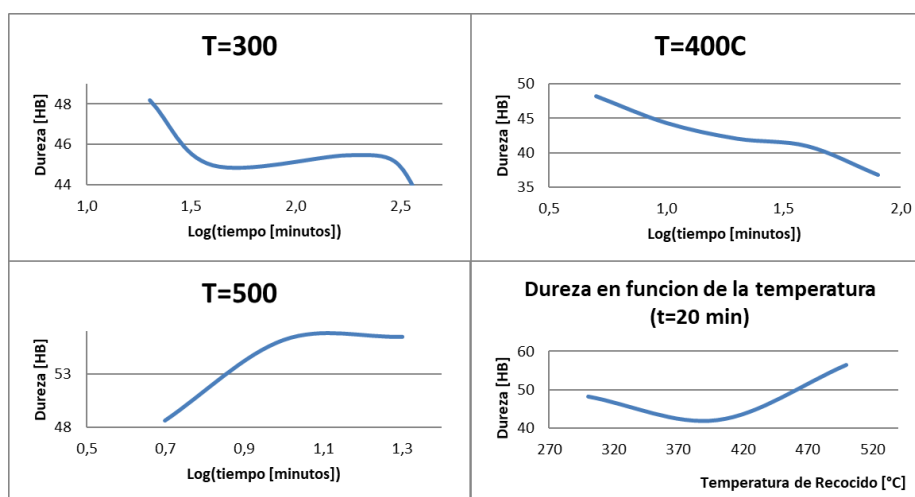


Figura 1: Gráfico de recristalización en función del tiempo

Probeta	Deformación	Carga [kgf]	Dureza [HB]
5	0,09	2.290	67,15
4	0,10	2.400	68,70
A	0,163	4.990	76,32
D	0,164	5.630	77,37
E	0,19	7.360	77,37
9	0,28	11.550	104,74
6	0,32	11.900	109,74
1	0,39	13.910	130,23
3	0,41	13.980	128,00
2	0,42	13.750	126,25
8	0,55	37.000	139,98
7	0,57	38.580	142,61

Tabla 1: Valores de dureza en función de la deformación.

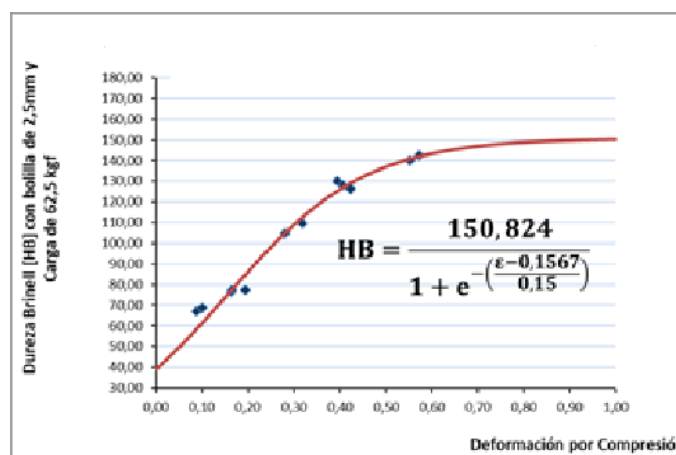


Figura 2: Curva de dureza en función de la deformación.

A partir de la información otorgada por estos ensayos y la información recopilada en los distintos gráficos [1-2] [1], el próximo desafío es la elaboración de un lingote el cual tenga medidas adecuadas para poder realizar el siguiente paso en este trabajo el cual comprende el conformado mecánico (extrusión) (este se llevará a cargo en la PPFAE ubicada en CAE), a partir de este nos permitirá obtener las pastillas absorbentes para el reactor CAREM-25.

Agradecimientos:

- Gerencia Materiales de la CNEA

Referencias

- [1] Tesis de Maestría en Materiales “Diseño y fabricación de lingotes base plata, aleada con indio y cadmio” Ing. Matías Jorge Todarelli / Instituto de Tecnología Jorge Sábato / Universidad Nacional de San Martín Comisión Nacional de Energía Atómica.
- [2] Principles of heat treatment, fifth edition, by M. A. Grossmann and E. C. Bain. ASM, Ohio.
- [3] Physical Metallurgy, second edition 1962, by Bruce Chalmers, John Wiley and Sons Inc.
- [4] Physical Metallurgy Principles, third edition 1972, by Robert E. Reed-Hill, D. Van Nostrand Company Inc., Princeton, New Jersey.
- [5] Tratamiento Térmico de los Aceros, 4 edición, por José Apraiz Barreiro.

ESTIMACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN DE ALEACIONES DE Zr-Nb-Ta MEDIANTE DSC PARA LA EXPLORACIÓN DEL DIAGRAMA TERNARIO

D. P. Quirós*⁽¹⁾, **P. R. Alonso**⁽¹⁾, **P. A. Ferreirós**^(1,2,3), **S. J. Alvarez Borzino**⁽¹⁾, **G. D. El Bis**⁽¹⁾

- (1) División de Aleaciones Especiales, Gerencia de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyente, Av. Gral. Paz 1499, Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina
- (2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, C1425QB Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina
- (3) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional General Pacheco (UTN-FRGP), Av. Hipólito Yrigoyen 288, B1617FRP Gral. Pacheco, Buenos Aires, Argentina.

[*dantequiros@cnea.gov.ar](mailto:dantequiros@cnea.gov.ar)

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

División Aleaciones Especiales (CNEA-CAC) desarrolló una patente nacional donde se modifica la aleación Zr-1%Nb con Ta como tercer aleante. El beneficio de esta modificación es la elevación de la temperatura monotectoide lo que podría elevar la temperatura de operación y aumentar el quemado del combustible. Como parte del proyecto se realizará la exploración experimental del sistema ternario Zr-Nb-Ta mediante la fundición y análisis de muestras de distintas composiciones. Se utilizó la técnica de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) como herramienta para cuantificar las temperaturas de las transformaciones y estimar la fracción de masa de la fase transformada.

Las aleaciones base Zr son los materiales estructurales más importantes de la industria nuclear [1]. En los reactores de potencia, Argentina utiliza aleaciones del tipo Zircaloy, aunque en la actualidad ya se fabrican aleaciones de características superiores. Dentro de estas últimas se destacan las aleaciones de Zr-1%Nb capaces de ser utilizadas en reactores de alto quemado por su excelente resistencia a la corrosión [2, 3]. La División Aleaciones Especiales (CNEA-CAC) desarrolló una patente nacional donde se modifica la aleación Zr-1%Nb con Ta como tercer aleante. El beneficio de esta modificación es la elevación de la temperatura monotectoide, es decir que se eleva la estabilidad microestructural ($\alpha\text{Zr}+\beta\text{Nb}$) de la aleación. Algunas de las mejoras que se podrían adoptar en los reactores nucleares podrían ser: incrementar el nivel de seguridad de la instalación, elevar la temperatura de operación, aumentar el quemado del combustible, extender la vida de las aleaciones. El desarrollo de un proyecto de ese estilo requiere ampliar, de manera significativa, la base de información sobre las propiedades y comportamiento de las distintas aleaciones del tipo Zr-Nb-Ta, sin embargo, de la escasa información respecto a estas aleaciones surgió la necesidad de realizar una exploración del diagrama ternario más allá de la región de interés tecnológico (zona de aleaciones ricas en Zr) [4, 5].

Con ese objetivo se está realizando una exploración experimental del sistema ternario Zr-Nb-Ta mediante la fundición y análisis de muestras de distintas composiciones. Dentro del diagrama ternario se tomaron como base tres líneas rectas correspondientes a tres relaciones de composición constante Nb/Ta, estas corresponden a relaciones 1:1; 2:1 y 2:1 expresadas en fracción de peso. Para cada una de estas relaciones de Nb/Ta se tomaron 5 composiciones de Zr, totalizando un total de 15 aleaciones distintas. Se realizaron estudios, además, sobre aleaciones alto zirconio para las siguientes composiciones: Zr-0,85Nb-0,20Ta y Zr-0,85Nb-0,40Ta, zona que denominamos de interés tecnológico por su potencial utilidad en la industria nuclear [5, 6].

		% wt de Zr					
		90	75	50	30	13	
Relación Nb/Ta	0.5	6.67	16.67	33.33	46.67	58.00	% wt Ta
		3.33	8.33	16.67	23.33	29.00	% wt Nb
	1	5.00	12.50	25.00	35.00	43.50	% wt Ta
		5.00	12.50	25.00	35.00	43.50	% wt Nb
	2	3.33	8.33	16.67	23.33	29.00	% wt Ta
		6.67	16.67	33.33	46.67	58.00	% wt Nb

Tabla 1. Composiciones de las aleaciones Zr-Nb-Ta fundidas.

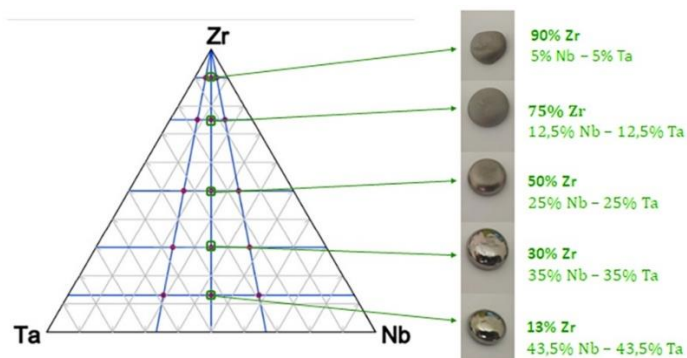


Fig. 1. Muestras de las aleaciones obtenidas sobre la línea de composición correspondiente a una relación Nb/Ta=1 y su ubicación en el diagrama ternario (valores expresados en % peso).

Posteriormente se utilizó la calorimetría diferencial de barrido (DSC) de alta sensibilidad como herramienta para cuantificar las temperaturas de las transformaciones y estimar la fracción de masa de la fase transformada [6]. La temperatura de transformación y la entalpía de disolución de los precipitados de las fases secundarias para cada una de las composiciones de las aleaciones se determinaron a partir de medidas de DSC (Setaram LABSYS evo-DSC) con una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, bajo una atmósfera dinámica de Ar (99,9997%) de 25 ml/min. El flujo de calor frente al perfil de temperatura representa la capacidad calorífica a presión constante de la muestra ensayada, si tiene lugar una reacción endotérmica o exotérmica, el perfil muestra variaciones en forma de picos. La información obtenible de esas reacciones nos muestra el inicio, el fin y el área bajo el pico calculada una vez restada la línea de base interpolada del perfil. La temperatura de inicio de la reacción se calcula como la intersección entre la línea de base y una línea tangente trazada sobre la pendiente frontal de la curva del pico. Su entalpía se calcula como el área integrada delimitada por la línea de base interpolada y las intersecciones con la curva de pico.

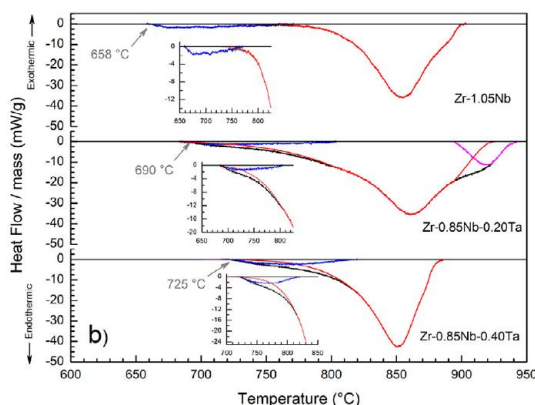


Fig. 2. Curvas DSC corregidas en base obtenidas al calentar las aleaciones donde se observa el pico de disolución de los precipitados de la fase secundaria (línea azul); transformación alotrópica (línea roja), transformación de tercera fase no identificada (línea magenta) [6].

Agradecimientos:

- Gerencia Materiales de la CNEA
- ANPCyT a través del subsidio PICT-2018-1671
- UNSAM bajo el proyecto 80020190200024SM.

Referencias

- [1] D.F. Torgerson, B.A. Shalaby, S. Pang, CANDU technology for Generation III+ and IV reactors, *Nucl. Eng. Des.* 236, 2006,1565-1572.
- [2] S. Müller, L. Lanzani, Corrosion of zirconium alloys in concentrated lithium hydroxide solutions, *J. Nucl. Mat.* 439, 2013, 251-257.
- [3] Alloy Phase Diagrams Vol 3, ASM Handbook, 1992, ASM International.
- [4] P.R. Alonso, P.A. Ferreirós, M.D. Forti, P.H. Gargano, L. Kniznik, L. Lanzani, Solicitud de Patente Nacional 21/02/2018 INPI 20180100400.
- [5] P.A. Ferreirós, D. P. Quirós, P.R. Alonso, G. H. Rubiolo, Dynamic calorimetric data for thermodynamic modeling of Zr – Nb –Ta system, 2018, Congreso: Materials Science and Engineering, Alemania, M01-110.
- [6] Ferreirós, P. A., Polack, E. S., Lanzani, L. A., Alonso, P. R., Quirós, P. D., Mieza, J. I., & Rubiolo, G. H. (2021). Effects of thermo-mechanical process on phase transitions, hydrogen solubility and corrosion of Ta-modified Zr-1Nb alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 553, 153039.

DESARROLLO DE EQUIPO DE MICRO ENSAYOS DE TRACCIÓN PARA MATERIALES DE USO NUCLEAR (ALEACIONES DE ZIRCONIO)

A. Bonelli Toro*⁽¹⁾, J. Villasante^(2,3), S. Ilarri⁽²⁾, S. Borzino⁽²⁾, G. Elbis⁽²⁾, C. Alderete, P. Quiroz⁽²⁾,
F. Ruiz Gale⁽⁴⁾, R. Romero⁽⁴⁾, H. Sosa⁽⁴⁾ y P. Alonso^(2,3)

(1) División de Materiales Avanzados, Gerencia de Materiales, Gerencia de Área de Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina

(2) División de Aleaciones Especiales, Gerencia de Materiales, Gerencia de Área de Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina

(3) Instituto Sabato, Universidad de General San Martín (UNSAM)– Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

(4) División de Investigación Aplicada en Métodos de Ensayos No Destructivos, Gerencia de Desarrollo, Ensayos y Gestión de Vida, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral Paz 1499, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: augustobonellitoro@cnea.gov.ar

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C4

El presente trabajo describe el desarrollo de una máquina de micro ensayos de tracción concebida particularmente para evaluar el comportamiento de adhesión del óxido de circonio a la superficie de la aleación de circonio metálica. Utilizando este equipo se evaluará la resistencia de la capa de óxido de nuevas aleaciones de circonio, comparándose con los valores correspondientes de aleaciones actuales. Esta máquina ha sido desarrollada en el marco del Proyecto de Investigación Científica y Tecnológica titulado “Simulación y ensayo de una aleación propuesta para reactores nucleares de alto quemado” desarrollado por la División de Aleaciones Especiales. Luego de evaluar diferentes alternativas del diseño del equipo, se optó por el reacondicionamiento de una máquina de tracción obsoleta desarrollada previamente para otras aplicaciones por grupos de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Se realizaron modificaciones significativas para que la máquina pudiera realizar pequeños desplazamientos y cuantificar la deformación de la probeta a partir de nuevas metodologías como ser la toma de fotografías y el procesamiento de imágenes.

Las Centrales Nucleares Atucha I (CNA I), Atucha II (CNA II) y Embalse (CNE) utilizan Zircaloy-4 (Zry-4) en sus canales refrigerantes. Sin embargo, esta aleación presenta problemas de corrosión que motivaron el reemplazo de los canales en la CNA I a finales de la década del ochenta. Actualmente se utilizan las aleaciones M5 y E110, de aplicación de alto quemado, que a partir de sus aleantes mejoran la resistencia a la corrosión.

Actualmente, se contempla el uso de aleaciones sustitutas que reemplazan de uso común (Zry-4) con otros aleantes, como el Nb [1]. Estas aleaciones están además siendo estudiadas para reactores de mayor quemado y que trabajan con temperaturas más altas en el agua del circuito secundario [2]. Entre las aleaciones comerciales actualmente en uso y de aplicación en alto quemado se destacan las aleaciones tipo M5 (Zr - Nb-1% en peso -O 0.135% en peso) de origen francés y E110 (Zr - 1% en peso Nb - 0.04 a 0.06% en peso O) de origen ruso. Su particularidad reside en la mejora de su resistencia a la corrosión.

Desde la División de Aleaciones Especiales de la Gerencia de Materiales perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) se desarrolló una aleación Zr1%(Nb,Ta) que muestra buen comportamiento a la corrosión según norma ASTM G2. La capa de óxido que se forma sobre la superficie metálica se comporta como una protección contra la absorción de hidrógeno y la degradación. Si la capa de óxido se rompe por la formación de fisuras, la película de óxido cercana a la superficie se enriquece en hidrógeno favoreciendo la difusión hacia el metal en detrimento de su resistencia mecánica. A partir del Proyecto de Investigación Científica y Tecnológica (PICT 1671/2018) denominado “Simulación y ensayo de una aleación propuesta para reactores nucleares de alto quemado”, se busca estudiar la integridad de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica, computacional y experimentalmente. Este proyecto se enmarca en el abordaje del problema de la confiabilidad de las centrales nucleares, particularmente las argentinas y del desarrollo de nuevos materiales y tecnologías, con el objetivo del desarrollo de una nueva aleación para reactores de alto quemado con capacidad de fabricación en el país.

En este trabajo se presenta el desarrollo de un equipo de micro-ensayos de tracción que se utilizará para evaluar la estabilidad de la capa de óxido sobre la nueva aleación Zr1%Nb,Ta. Se realizó el reacondicionamiento de una pequeña máquina de tracción obsoleta desarrollada previamente para otras

aplicaciones por grupos de CNEA. La puesta a punto de la técnica como la validación de los resultados a obtener se buscará por la reproducción de valores informados en la literatura. Se usará como referencia el informe en probetas base hierro de Chandra-Ambhorn et al. [3].

En la parte mecánica se reemplazó el motor, se añadió una etapa de reducción y se readecuó el tornillo sin fin que acopla al engranaje que convierte el movimiento rotativo en lineal. Además, se acopló una celda de carga donde está localizado el cabezal fijo.

Respecto del control y adquisición, el equipo está compuesto por: un driver y un motor para efectuar el desplazamiento del cabezal; una celda de carga para medir la fuerza sobre la probeta; una unidad de procesamiento; un display para mostrar la carga aplicada; y una unidad de almacenamiento que permite registrar los datos. Estos dispositivos envían y reciben señales (Figura 1a) a una placa Arduino que funciona como unidad de procesamiento. La deformación producida en la probeta es muy pequeña (desplazamiento del orden de los 50 μm), por lo que se cuantifica a partir de la toma de fotos utilizando una PC, que a su vez envía una señal a la unidad de procesamiento y permite relacionarlo con la carga. Además, se conecta otra cámara a la PC para determinar cuándo se produce la fisura de la capa de óxido superficial.

Procesando los parámetros de salida se obtendrá en la zona calibrada de las probetas de micro-tracción: tensión en función de la deformación y el instante de la fractura de la capa de óxido y sus correspondientes valores de tensión y deformación.

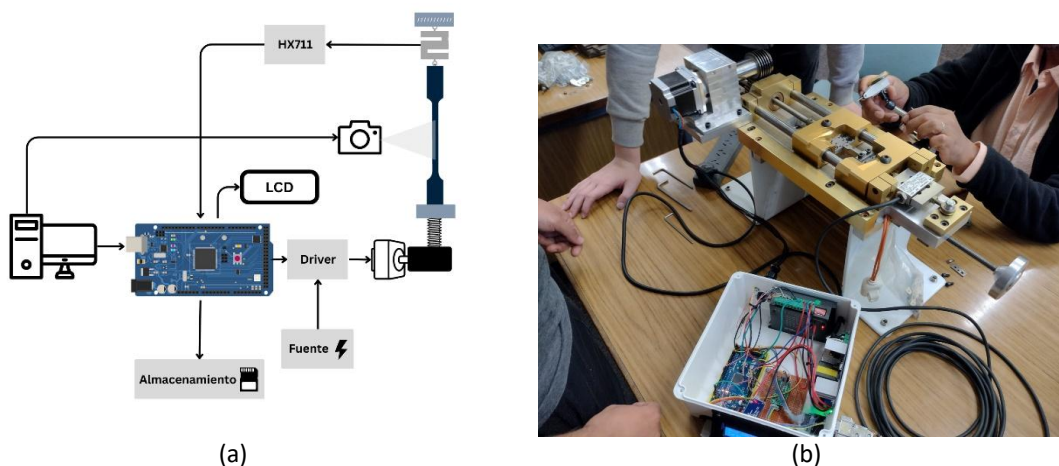


Figura 1: (a) Diagrama de flujo del dispositivo, (b) dispositivo con una probeta montada.

Referencias

- [1] G.Maubner, F.Roumiguere, F.Leibold, Evaluation of Coolant Channel K-21 New Design, CNA 2012.
- [2] Y.H.Jeong, H.G.Kimb, T.H.Kim, Journal of Nuclear Materials 317 (2003) 1-12.
- [3] Chandra-Ambhorn, S., Roussel-Dherbey, F., Toscan, F., Wouters, Y., Galerie, A., & Dupeux, M. (2007). Determination of mechanical adhesion energy of thermal oxide scales on AISI 430Ti alloy using tensile test. Materials Science and Technology, 23(4), 497–501. <https://doi.org/10.1179/174328407X168964>.



ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE TUBOS DE LATÓN ALMIRANTAZGO CON DEFECTOS A UTILIZAR PARA EL RETUBADO DE UN INTERCAMBIADOR DE CALOR

B. Bosco Ackerman*⁽¹⁾, **M. Kappes**⁽²⁾, **M. Rodríguez**⁽²⁾, **M. J. Arias**⁽¹⁾ y **M. Chocrón**⁽¹⁾

(1) Departamento de Química y Procesos de Instalaciones Nucleares, Gerencia de Coordinación Proyectos CNEA-NASA, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

(2) Departamento de Corrosión, Gerencia de Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

bettinaackerman@cnea.gov.ar

Tópico: T1 Metales y aleaciones. **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

Se realizó un análisis de un tubo de latón almirantazgo nuevo que posee defectos a simple vista a ser utilizado para el retubado de un condensador. Se realizaron análisis para determinar el cumplimiento de las especificaciones de compra y a exceptuar por la rugosidad, los demás requerimientos fueron alcanzados. Se realizaron ensayos para determinar las características de los defectos y se concluyó que se trataba de una mancha superficial del lado externo que puede removerse por pulido.

El condensador de la Central Nuclear Embalse (CNE) es de tipo tubular de un paso. Los tubos son de latón almirantazgo (C44300) y de acero inoxidable (SS304). Por los mismos circula agua del lago como fuente fría y por el lado externo, vapor de agua de extremada pureza. En 2022 se realizó una Parada Programada (PP) para el retubado del condensador y se observó que los tubos nuevos a utilizar estaban manchados de origen. Se solicitó analizar si los tubos reúnen los requerimientos necesarios para estar en servicio. En este trabajo se propuso caracterizar la fracción de tubos enviados, analizar el cumplimiento de las especificaciones y estudiar la naturaleza de los defectos de los mismos. Para esto se trabajó interdisciplinariamente entre diversos sectores de CNEA con la interacción del Departamento de Química y Procesos de Instalaciones Nucleares (DQPIN), la División de Fractura del Departamento de Caracterización y Fractomecánica (DCF), las divisiones Corrosión Básica (DIVCB) y Asistencia Técnica en Corrosión (DATEC) del Departamento de Corrosión y el Departamento de Física Experimental (DFE).

En una primera instancia se evaluó el cumplimiento de las especificaciones del material. En la Tabla 1 se pueden observar los ensayos realizados por cada sector para tal fin, la norma utilizada y los resultados obtenidos.

Análisis	Norma	Realizado por	Cumple especificación de compra
Ensayo de composición Química	ASTM B 111M	DQPIN	Si
Ensayo de tensiones residuales (Vapor de amoníaco)	ASTM B 858-01	DQPIN	Si
Ensayo de tensiones residuales (Nitrato mercurioso)	ASTM B 154-01	DATEC	Si
Ensayo de aplastamiento	ASTM B 968-10	DATEC	Si
Ensayo de expansión	ASTM B 153-91(03)	DATEC	Si
Determinación microestructura y tamaño de grano	ASTM B 111M / ASTM E 112	DIVCB	Si
Ensayo de tensiones residuales circunferenciales	ASTM E 1928	DIVCB	Si
Inspección visual - Dimensiones	Esp. Técnica de compra	DIVCB	Si
Ensayo de tracción	ASTM B 111M	DCF	Si
Determinación de Rugosidad	Esp. Técnica de compra	DFE	No

Tabla 1: Batería de ensayos realizados para determinar el cumplimiento de las especificaciones de compra y resultados.

Con excepción de la rugosidad, la tabla 1 muestra que el tubo ensayado cumple con los requerimientos de la especificación. La rugosidad se midió en dos muestras de tubo, cortadas longitudinalmente. Las mediciones se realizaron en superficie interna y externa. Los resultados fueron 0,3 y 0,9 μm para la cara interna y 0,5 y 0,4 μm para la cara externa. La rugosidad máxima admitida por la especificación de compra es de 0,2 μm . Aún se encuentra en estudio el efecto de dicho parámetro.

En una segunda instancia se realizaron ensayos para determinar la naturaleza del defecto observado en los tubos. Para eso se realizaron los ensayos que se presentan en la tabla 2.

Ensayo	Objetivo	Realizado por
Potencial de corrosión	Descartar la presencia de pares galvánicos entre zonas manchadas y no manchadas	DIVCB
Pulido	Determinar la superficialidad de la mancha	DIVCB
Microscopía transversal	Determinar espesor de manchas en el tubo y defectos internos	DIVCB
Efecto de Solvente Orgánico	Determinar la naturaleza de la mancha	DQPIN
Microscopía del tubo manchado y otros tubos de CNE	Comparar la zona manchada con zonas naturalmente oxidadas en operación	DQPIN

Tabla 2: Batería de ensayos realizados para la evaluación de los defectos.

La máxima diferencia entre los potenciales de corrosión fue de 35 mV entre las zonas manchadas y no manchadas, dada la magnitud de esta diferencia y la variabilidad entre ensayos, puede descartarse que entre las zonas manchadas y no manchadas exista una zona más anódica que pueda traer problemas de corrosión galvánica.

Para el pulido se realizó un desbaste con lijas #220 y #600. Se pudo apreciar que las manchas eran superficiales, ya que las mismas desaparecieron luego de un ligero desbaste con lija realizado manualmente.

En la figura 1 se muestra un corte transversal del tubo. En la micrografía de la izquierda el eje horizontal coincide con el eje circunferencial del tubo, mientras que el eje vertical coincide con el eje radial del tubo. Observadas en el microscopio óptico, no hay ningún indicio de que las manchas penetren en el espesor, esto refuerza la idea de que estos defectos son solamente superficiales y con un leve pulido pueden ser eliminados.

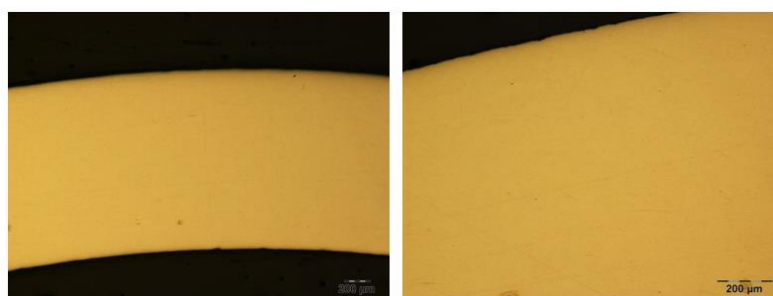


Figura 1: Vista en el microscopio de corte transversal del tubo para verificar la penetración de las manchas.

Se sumergió una sección del tubo cortado en un solvente orgánico durante 2 días. Se pudo observar que al finalizar el ensayo la mancha del lado externo se limpió en su mayor parte. Del lado interno también se observó que tanto las marcas longitudinales como los puntos verdes se limpiaron. Los resultados son consistentes con los ensayos anteriores donde denotan la superficialidad de la mancha.

Por otro lado, el tubo manchado enviado y también otros tubos que estuvieron en operación, se observaron por microscopía óptica. Se pudo observar que las características de las superficies difieren entre sí resultando distintas las características de las zonas naturalmente oxidadas por la operación misma que la zona manchada del tubo nuevo.

En conclusión, se puede establecer que las indicaciones oscuras observadas visualmente en la superficie de los tubos son manchas, fácilmente removibles por inmersión en solvente orgánico o pulido

con papel esmeril. Su origen puede estar ligado a problemas de fabricación tal como controles en atmósferas durante tratamientos térmicos o almacenamiento. No se predicen problemas de corrosión galvánica. De acuerdo a los ensayos realizados, la fracción de material analizada cumple las especificaciones de compra exceptuando por las visibles manchas externas e internas y la rugosidad, tanto en cara interna como externa del tubo, que es mayor a la máxima especificada. Esto permite utilizar los tubos en servicio mientras se continúa el estudio del efecto de la rugosidad en la durabilidad del material en operación.

Agradecimientos: Se agradece la participación de todos los sectores de CNEA mencionados en este trabajo en particular a las siguientes personas: D. Valdez, R. González, S. Rodríguez, G. Duffó, D. Ciriani, E. Chomik, F. Villanueva, F. Herrera, M. Irigaray, D. Guerrero, M. Reinoso, E. Di Liscia. Se agradece a la CNE – NASA por confiar en CNEA para hacer el trabajo y enviarnos toda la información requerida para su análisis.

Referencias

- [1] C. Salles, Estudio Integral de las fallas del tubo del condensador de la CNE, IN-CE-027-008, Gerencia de coordinación de proyectos CNEA-NASA, 2019.
- [2] A. Keitelman, Estudio de corrosión y/o erosión en tubos de condensador de la CNE extraídos en parada programada 1998, CP-E-05-1999, 2000.

ESTUDIO DE TRANSFORMACIONES ISOTÉRMICAS Y ENFRIAMIENTO CONTÍNUO EN UN ACERO SA 508 GRADO 3 CLASE 1

M. Iofrida^{*(1,2)}, G. Zbihlei^(1,2), M. Luppó⁽²⁾ y A. Danón⁽²⁾

(1) Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): martiniofrida@cnea.gov.ar

Tópico: T1. Categoría: C4.

El comportamiento en transformación y la evolución microestructural asociada durante ciclos térmicos son aspectos centrales para lograr las propiedades mecánicas y desempeño en servicio de materiales estructurales de calidad nuclear. Se realizó un estudio de dichos aspectos para el acero SA 508 Grado 3 Clase 1 en ciclos térmicos de austenización, tratamientos isotérmicos y de enfriamiento continuo. Con este propósito, se realizaron ensayos de dilatometría combinados con análisis microestructural por microscopía electrónica de barrido por electrones secundarios y por contraste de orientación.

La fabricación de componentes estructurales metálicos, como los recipientes a presión de reactores nucleares (RPR), presenta el desafío de lograr propiedades homogéneas a través de grandes espesores. Pequeñas variaciones en la composición química, la microestructura de partida o los parámetros de tratamiento térmico se reflejan en el comportamiento en transformación y la consiguiente evolución microestructural, por lo que resulta indispensable estudiar las particularidades de cada material y proceso de fabricación. El SA 508 Grado 3 Clase 1 es un acero estructural de baja aleación utilizado para RPR con un proceso de fabricación y composición química dados según el código ASME [1].

En el presente trabajo se presenta un compendio de ensayos de dilatometría con el objeto de estudiar las transformaciones isotérmicas, de enfriamiento continuo y de austenización del acero SA 508 Gr.3 Cl.1 a distintas temperaturas.

Para el estudio de transformaciones isotérmicas se realizaron ensayos con las siguientes características: (i) calentamiento a 10 °C/s desde temperatura ambiente hasta 920 °C, (ii) mantenimiento durante 10 minutos, (iii) enfriamiento a velocidad de 100 °C/s hasta la temperatura de transformación, (iv) mantenimiento por 10.000 segundos a 420, 485, 550 y 700 °C y, por último, (v) enfriamiento hasta temperatura ambiente a una velocidad de 40 °C/s. En el caso de enfriamientos continuos: (i) calentamiento a 10 °C/s desde temperatura ambiente hasta 920 °C, (ii) mantenimiento durante 10 minutos, (iii) enfriamiento continuo a velocidades entre 0.001 y 100 °C/s hasta temperatura ambiente. Por último, para el estudio del comportamiento de la aleación durante la austenización a diferentes temperaturas los ciclos térmicos utilizados fueron: (i) calentamiento a 10 °C/s desde temperatura ambiente hasta 920, 960, 1000, 1040 °C (ii) mantenimiento durante 10 minutos, (iii) enfriamiento a velocidad de 40 °C/s hasta temperatura ambiente.

Los ensayos se realizaron utilizando un dilatómetro Bähr DIL-805/A en muestras cilíndricas de 10 mm de largo y 4 mm de diámetro para ensayos con velocidades de enfriamiento menores a 40 °C/s y en muestras huecas de 10 mm de largo, 4 mm de diámetro externo y 3 mm de diámetro interno para ensayos con velocidades de enfriamiento superiores a 40 °C/s. Luego de los ensayos, se llevó a cabo un análisis de la microestructura en el plano medio longitudinal de cada probeta empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM). Las observaciones se realizaron utilizando la señal de electrones secundarios (SE) y por contraste por canalización de electrones (ECCI).

De los ensayos se desprende que en el acero SA 508 tratado los tratamientos térmicos generan microestructuras ferríticas (F), bainíticas (B) y martensíticas (M) cuyas características varían con las velocidades de enfriamiento y temperaturas. No se detectó la presencia de perlita (P) para este acero. A modo de ejemplo, en la Fig. 1 se muestran dos micrografías tomadas para una muestra totalmente bainítica resultado de un tratamiento isotérmico 420 °C. La figura de la izquierda corresponde a una imagen de electrones secundarios mientras que la de la izquierda está tomada con electrones retrodifundidos en condiciones de canalización. Se puede apreciar la subestructura en forma de listones.

Los resultados obtenidos para transformaciones isotérmicas se presentan en curvas dilatométricas (Fig. 2) mientras que los resultados de enfriamientos continuos se presentan en un diagrama CCT (Fig. 3). Los resultados vinculados a diferentes austenizaciones se encuentran bajo análisis. Se presentarán además las correspondientes micrografías mostrando las ventajas que presenta el contraste por canalización de electrones respecto de los electrones secundarios para la caracterización de fases finas como la bainita.

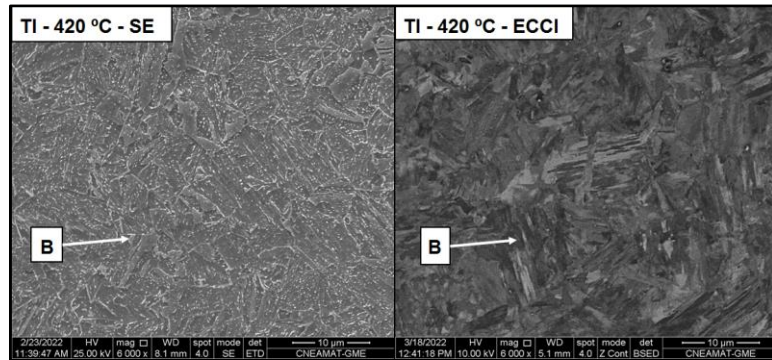


Figura 1: imágenes tomadas en microscopio SEM para muestra de tratamiento isotérmico a 800°C con electrones secundarios (Izquierda) y con contraste por orientación (derecha).

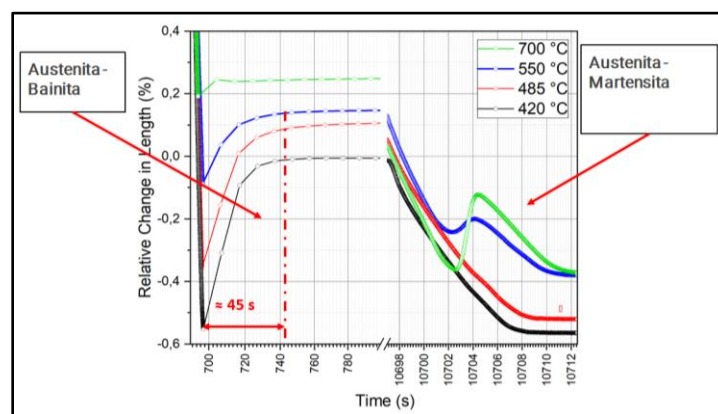


Figura 2: Curvas dilatométricas de ensayos IT.

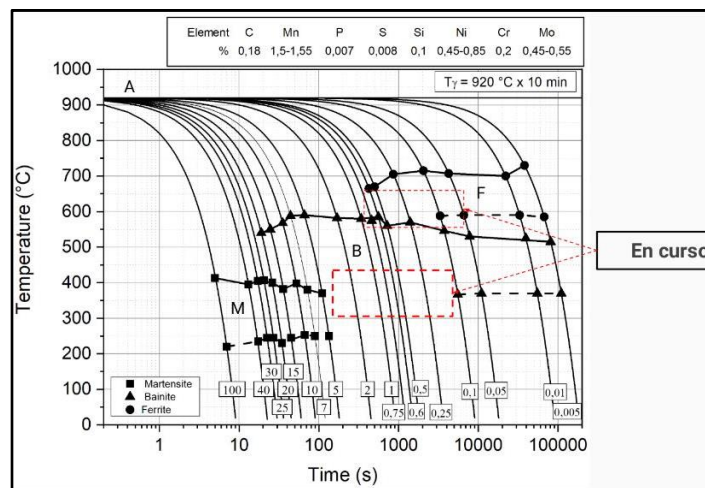


Figura 3: Diagrama CCT.

Referencias

- [1] ASME, Boiler and Pressure Vessel Code, 2010. Sec. 2, Part. A, Gr. 2, p. 897-906 (Libro).

Polímeros



CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE ESTRUCTURAS DE IMPRESIÓN 3D EN ÁCIDO POLILÁCTICO SOBRE DISCOS ABRASIVOS

L. G. Quiroga⁽¹⁾, C. De Antoni⁽¹⁾, E. O. Costa⁽¹⁾, L. A. Ferreira⁽¹⁾, S. Cancellare⁽¹⁾,
V. Martynenko^(1,3), M. Zanin^(1,2)

(1) LEDFS – Lab. de Ensayos de Desgaste y Fricción Sólida, UTN, Facultad Regional Haedo, París 532, Haedo, Buenos Aires, Argentina.

(2) División Radar Láser, Depto. de Inv.s en Láseres y sus aplicaciones, CITEDEF, J. B. de la Salle 4397, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina.

(3) Instituto Nacional de Tecnología Industrial - INTI, Av. General Paz 5445, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): lquiroga235@alumnos.frh.utn.edu.ar

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

En los últimos años las piezas construidas por técnicas de modelado por deposición fundida (FDM) en PLA (PoliLactic Acid) son ampliamente utilizadas en variadas aplicaciones. Las propiedades tribológicas de las piezas elaboradas por estas técnicas no solo dependen del material, sino también del patrón de relleno. El presente trabajo tiene como objetivo investigar las características en desgaste y fricción de pines construidos en PLA sobre discos abrasivos en ensayos Pin-on-Disc, basados en norma ASTM G99. Se ha observado que la densidad de deposición tiene mayor influencia en parámetros tribológicos que el patrón de relleno.

En la última década se ha reportado un incremento en la construcción de partes y componentes de dispositivos por tecnologías de manufactura aditiva debido al bajo costo de fabricación, favorecido por la elaboración de piezas de relativa complejidad geométrica y a un bajo porcentaje de descarte. Las tecnologías de deposición fundida más versátiles utilizan materiales poliméricos de baja temperatura de procesamiento. Recientes investigaciones han demostrado que la temperatura, velocidad de impresión, patrón de relleno e incluso el color del material afectan a las propiedades mecánicas y tribológicas [1-3]. Es sabido que el rendimiento tribológico presenta mejoras significativas entre las superficies con distintas texturas superficiales en condiciones lubricadas, permitiendo que las cavidades sean microdepósitos de lubricantes, reduciendo de este modo el desgaste y la fricción [4]. Renganathan reportó que, cada patrón de relleno muestra una estabilidad en fricción con dependencia de la velocidad de deposición de filamento en la construcción de las muestras. Asimismo, sugieren que las arquitecturas más abiertas requieren mayor temperatura para la cohesión de los filamentos depositados, permitiendo un comportamiento tribológico más estable. Los patrones de relleno con una menor distancia recorrida para su construcción experimentan una menor caída de temperatura logrando una soldadura de contacto fuerte [1]. Ando y colaboradores reportaron que no hay diferencia significativa de las propiedades tribológicas en ensayos Pin-on-Disc en seco para muestras de PLA ensayadas con patrones de rellenos horizontales y verticales respecto del plano de deslizamiento [2]. Otras investigaciones reportaron que, para condiciones de deslizamiento en seco para distintos patrones de relleno la arquitectura con menor capacidad de anclar partículas de desgaste, forma un film de transferencia más estable manteniendo un bajo coeficiente de fricción [3].

En base a estos antecedentes, se realizaron ensayos de desgaste de probetas construidas con PLA por técnicas FDM con distintos patrones y densidades de rellenos (Figura 1) contra discos abrasivos grit 150, en un tribómetro Pin-on-Disc, basados en normas ASTM G99 [5], con carga de 40 N a 20 rpm, durante 30 minutos.

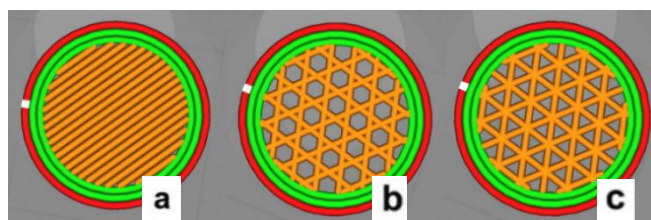


Figura 1: Probetas con distintos patrones de relleno: a) Lineal, b) Trihexagonal, c) Triangular.

Indistintamente del patrón de relleno, no se observaron diferencias significativas en el comportamiento en fricción, mostrando un período de asentamiento (running-in) de 300 ± 100 s, estabilizándose en un coeficiente de fricción de $0,6 \pm 0,05$. En la Figura 2 se muestra un comportamiento típico en fricción para una muestra con patrón de relleno lineal (Fig 1.a) con 100% de relleno.

El desgaste fue medido en términos de pérdida de peso. En las muestras de patrón de relleno lineal se observó una reducción del desgaste con el aumento de la densidad de relleno. Esta tendencia de disminución del desgaste no es definida en los patrones de relleno trihexagonal y triangular. Sin embargo, todas las muestras de 100% de densidad de relleno comparativamente con las muestras de 50% de densidad de relleno mostraron un menor desgaste, indistintamente del patrón de relleno (Figura 3).

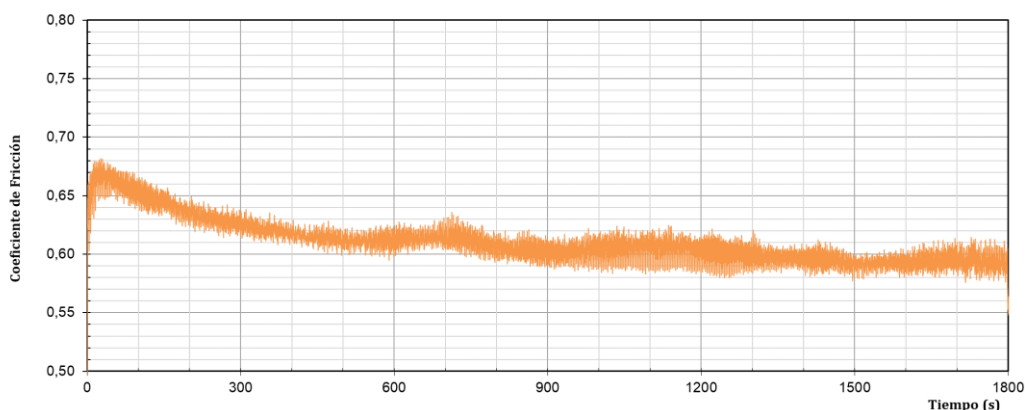


Figura 2: Comportamiento típico en fricción para una muestra con patrón de relleno lineal y 100% de densidad de relleno.

Las muestras de mayor densidad de relleno desprenden menor cantidad material debido a una mejor soldadura entre los filamentos al momento de su fabricación. Esto fue también reportado por Renganathan, donde hace relación a la cohesión entre los filamentos influenciados por el espaciado en diferentes patrones de relleno [1]. El anclaje de las partículas de desgaste en los pines con patrones de relleno no lineales promueve a un menor desgaste, coincidente con los reportado por [2, 3]. Se ha observado que los patrones y densidades de relleno no ejercen influencia sobre el coeficiente de fricción, pero afectan al comportamiento en desgaste en términos de pérdida de peso. Las mayores densidades de relleno promueven a un menor desgaste, mientras que los patrones de relleno no lineales ofrecen un menor desgaste con densidades de relleno menores.

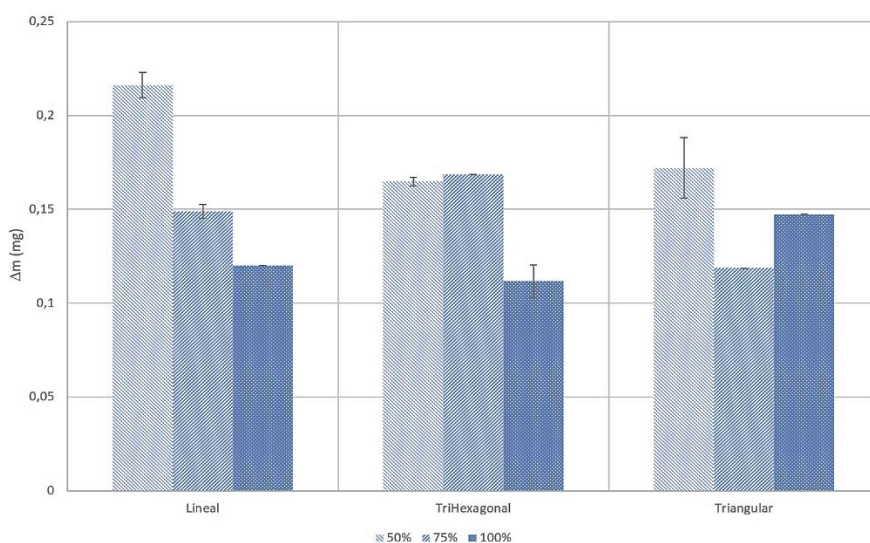


Figura 2: Desgaste en función del patrón (Lineal, Trihexagonal y Triangular) y densidad del relleno (50%, 75% y 100%).

Agradecimientos: Los autores agradecen a la UTN - Facultad Regional Haedo por las becas de investigación a alumnos de grado y la desinteresada colaboración de nuestros compañeros Gonzalo Ramos, Pablo Rojas, Jeremías Angiano y Alejo Angiano.

Referencias

- [1] Renganathan, S. (2022). Effect of fill pattern and printing speed on friction characteristics of FDM printed polylactic acid polymer. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 8(sup3), 1583-1592.
- [2] Ando, M., Birosz, M., Gehlen, G. D. S., Neis, P. D., Ferreira, N. F., & Sukumaran, J. (2021). Surface plastic flow of three-dimensional printed polylactic acid in the tribological study of surface patterned polymer. *Measurement Science and Technology*, 33(2), 024001.
- [3] Aziz, R., Haq, M. I. U., & Raina, A. (2020). Effect of surface texturing on friction behaviour of 3D printed polylactic acid (PLA). *Polymer Testing*, 85, 106434.
- [4] Tomanik, E., Profito, F. J., & Zachariadis, D. C. (2013). Modelling the hydrodynamic support of cylinder bore and piston rings with laser textured surfaces. *Tribology international*, 59, 90-96.
- [5] ASTM G99 - 05(2010). Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE IONENOS DERIVADOS DE IMIDAZOL COMO MATERIALES DE CAMBIO DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN DISIPADORES DE CALOR.

C. Arriaza-Echanes^{(1)*}, D. Coll^(1,2,3) y P. Ortiz^(1,2)

- 1 Doctorado en Ciencias de Materiales Avanzados, Vicerrectoría de Investigación, Universidad Mayor, Santiago, 8340422, Chile.
- 2 Centro de Nanotecnología Aplicada, Facultad de Ciencias, Ingeniería y Tecnología, Universidad Mayor, Santiago, 8340422, Chile.
- 3 Núcleo de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias, Ingeniería y Tecnología, Universidad Mayor, Santiago, 8340422, Chile.

*Correo Electrónico (autor de contacto): c.arriazaechanes@gmail.com

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Los materiales de cambio de fase con transición sólido-sólido son de interés para diversas aplicaciones, por ejemplo, disipadores de calor, ya que al ser sólidos disminuye la probabilidad de fuga del material. Los iones son un tipo de polielectrolitos, estos al poseer un carácter iónico presentan estabilidad, conductividad y densidad almacenamiento de térmico mejorada respecto a otros materiales orgánicos. En este trabajo se busca sintetizar y caracterizar iones derivados de imidazol, utilizando diferentes largos de la cadena alifática como grupo espaciador con el fin de polimerizar iones que posean transiciones de fase sólido-sólido para ser utilizados como disipadores de calor.

Con el avance de la tecnología, existe la necesidad de desarrollar equipos con mayor potencia y velocidad de procesamiento, teniendo un impacto en el desarrollo de los componentes electrónicos. En la actualidad las capacidades de los procesadores, se debe a la integración de un mayor número de componentes en un área limitada. Esto viene acompañado de un aumento en la temperatura de trabajo, debido a la mayor cantidad de procesos que ocurren simultáneamente, provocando que un 40 % de las fallas de los equipos electrónicos sean generados debido a la temperatura [1,2].

Por lo general, las temperaturas de operación de los equipos no deben superar los 40 - 70 °C dependiendo del dispositivo, en este rango tenemos equipos como computadores, dispositivos móviles y televisores, entre otros. Ya que el aumento de la temperatura por sobre la temperatura máxima de operación (TMO) en aproximadamente 10 a 20 °C duplica la probabilidad de fallas en los equipos. Por otro lado, la disminución en 1 °C por debajo de la TMO, permite disminuir la tasa de fallas hasta en un 4 %. Por lo tanto, el control de la temperatura es de gran importancia en los equipos electrónicos y para esto existen dos métodos, los activos que se caracterizan por consumir energía para realizar el enfriamiento de los componentes (Sistemas de refrigeración o ventiladores) y los métodos pasivos que se basan en la acumulación - disipación del calor por medio de un determinado material [3,4].

Los materiales utilizados en los sistemas pasivos se conocen como TES (*Thermal Energy Storage*) destacándose el uso de agua, un subgrupo de los TES son los materiales de cambio de fase o PCMs conocidos también como materiales inteligentes ya que responden a un estímulo como la temperatura. Estos se caracterizan por absorber y liberar el calor durante los cambios de fase como la fusión, que corresponde a una transición sólido-líquido. Siendo las parafinas como PCMs y el agua como TES los materiales más utilizados en los sistemas pasivos de disipación térmica, sin embargo, estos tienen el problema de que en algún momento se encuentran en estado líquidos, lo que aumenta las posibilidades de fuga del material y/o la necesidad de encapsular el material provocando que se puedan reducir sus propiedades térmicas debido al material de soporte. En cambio, los PCMs con transición sólido-sólido (SS-PCMs) son de amplio interés para diversas aplicaciones, siendo una de ellas la protección térmica como sistemas pasivos de disipación de calor, ya que no necesita de un proceso de encapsulamiento extra para contener el material como los PCMs de transición sólido-líquido, en conjunto, a que disminuye la probabilidad de fuga del material ya que se encuentran en estado sólido [5,6].

Dentro de los materiales orgánicos de interés para ser usados como SS-PCMs se encuentran los polielectrolitos (PE), dado que presentan una alta estabilidad, conductividad y densidad de almacenamiento de térmico. Un tipo de PE son los iones donde el grupo iónico se encuentra en la

cadena principal, esto hace que sus propiedades térmicas, dependan fuertemente de la estructura de la cadena. Entre los grupos comúnmente usados para formar los cationes en los ionenos se encuentra el imidazol, debido a su baja complejidad y costo de síntesis, mientras que, entre los aniones, generalmente se usan aniones inorgánicos como: el bromuro o el bis(trifluorometilsulfonyl)imida de litio y otros orgánicos como los ácidos dicarboxílicos [7,8].

Para este trabajo se sintetizaron y caracterizaron ionenos siguiendo la metodología descrita en la figura 1. Los ionenos obtenidos se caracterizaron mediante ensayos de solubilidad, resonancia magnética nuclear (RMN) para corroborar su estructura y conectividad. Además, se caracterizaron térmicamente mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencia de barrido (DSC) con la finalidad de evaluar la relación entre las propiedades térmicas y las diferencias estructurales y si presentan transiciones de fase sólido-sólido que permitan categorizarlos y utilizados como SS-PCMs.

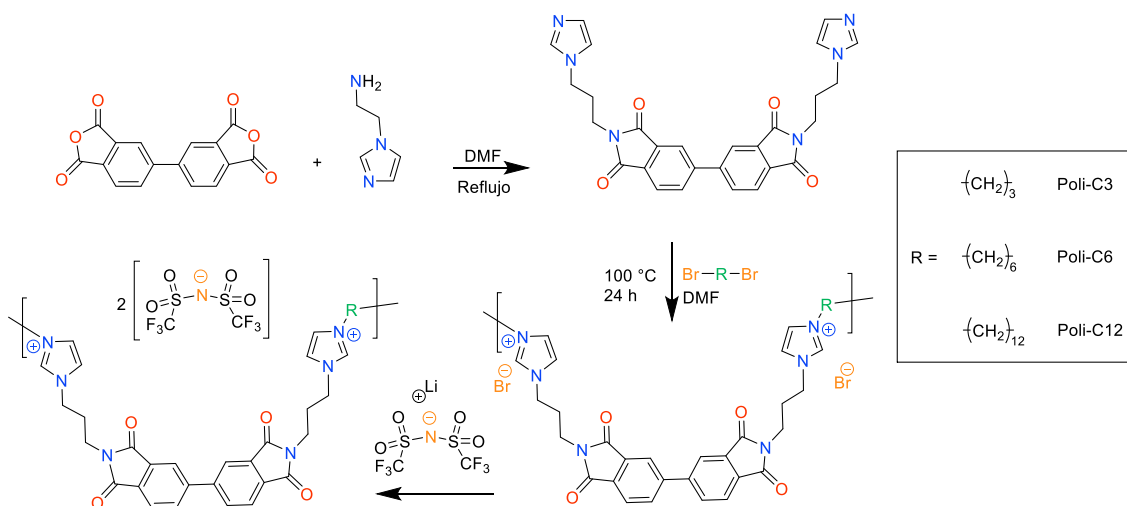


Figura 1: Esquema general de la síntesis de los ionenos.

Para la obtención de los ionenos, el primer paso fue la síntesis, purificación y caracterización del monómero, el cual fue analizado mediante RMN y espectroscopía infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), con ambas técnicas se corroboró la correcta obtención de la estructura, conectividad y grupos funcionales del monómero. Posteriormente se procedió a realizar la síntesis de los diferentes ionenos mediante la reacción de Menshutkin siguiendo el esquema de síntesis de la figura 1.

A los ionenos aislados se les realizó pruebas de solubilidad, determinando que los ionenos fueron solubles e insolubles en los mismos tipos de solventes independiente del largo de la cadena alifática utilizada en este trabajo. Con esto, se procedió a la purificación de los ionenos mediante reprecipitación utilizando fraccionamiento por solubilidad con el objetivo de remover las cadenas más pequeñas, el fraccionamiento se realizó mediante la utilización de acetonitrilo y agua, donde las cadenas más largas de los ionenos precipitaron, se recolectaron y llevaron a secar. Como se mencionó anteriormente los ionenos fueron analizados mediante RMN que corrobora la estructura de los ionenos y el correcto intercambio del contraión. Para las caracterizaciones térmicas los análisis realizados mediante TGA se determinó que todos los ionenos son termoestables con degradaciones por sobre los 400 CC, en la caracterización de DSC se observó que en el rango de análisis entre los 25 – 300 CC los ionenos no presentaron transiciones de fusión o cristalización, mientras que transición sólido-sólido que corresponde a la transición vítrea (T_g) solo estaba presente en el ioneno Poli-C3 con un valor de T_g de 62 CC. Para determinar la T_g de Poli-C6 y Poli-C12 se analizará nuevamente el DSC, pero variando el rango a temperaturas menores a 0 CC, sin embargo, para los sistemas de disipación de calor pasivos descritos el óptimo a utilizar sería el ioneno Poli-C3.

Con los resultados se logró obtener ionenos bajo las condiciones estudiadas, además de lograr obtener un ionenos con transición de fase sólido-sólido (Poli-C3) a una temperatura de 62 CC lo que permitiría su aplicación como disipador térmico en dispositivos que funcionen en un rango de 50 a 70 CC, además, de poder modular la transición de fase dependiendo del largo de la cadena alifática espaciadora. Se espera realizar caracterizaciones de resistencia a los ciclos térmicos, para evaluar si el material sufre degradación o pérdida de sus propiedades en función del aumento de los ciclos de uso.

Agradecimientos: Los autores agraden el apoyo financiero al proyecto FONDECYT 11200762. También agradecen el apoyo del centro de investigación CNAP (Centro de Nanotecnología Aplicada)-Universidad Mayor y el apoyo de la beca UMayor para alumnos de Doctorado entregado por la Universidad Mayor

Referencias

- [1] Z. He, et al. Thermal management and temperature uniformity enhancement of electronic devices by micro heat sinks: A review. *Energy* 216, 2021, 119223.
- [2] J. Mathew & S. Krishnan. A review on transient thermal management of electronic devices. *Journal of Electronic Packaging*, 2022, 144(1).
- [3] F. Desai, et al. Thermochemical energy storage system for cooling and process heating applications: A review. *Energy Conversion and Management*, 229, 2021, 113617.
- [4] R. Kalbasi. Introducing a novel heat sink comprising PCM and air-Adapted to electronic device thermal management. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 169, 2021, 120914.
- [5] R. Kandasamy, et al. Application of phase change materials in thermal management of electronics. *Applied Thermal Engineering*, 27(17-18), 2007, 2822-2832.
- [6] R. Guo, et al. Phase-change materials for intelligent temperature regulation. *Materials Today Energy*, 23, 2022, 100888.
- [7] J. Bara & K. O'Harra. Recent Advances in the Design of Ionenes: Toward Convergence with High-Performance Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 220(13), 2019, 1900078.
- [8] J. Huang, et al. Advances and applications of phase change materials (PCMs) and PCMs-based technologies. *ES Mater Manuf*, 13, 2021, 23-29.

RECUBRIMIENTOS AUTORREPARABLES INNOVADORES DESARROLLADOS A BASE DE VITRIMEROS EPOXI-AMINA-ÁCIDO CATALIZADOS IN SITU

T. Byrne*⁽¹⁾, **I. Cuellar**⁽¹⁾, **F.I. Altuna**^(1,2) y **C.E. Hoppe**^(1,2)

(1) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET - UNMDP, Av. Colon N°10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

(2) Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, J.B Justo N°4302, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: tomas.byrne@intema.gob.ar

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un doctorado

El siguiente trabajo se centra en la obtención, procesamiento y caracterización de recubrimientos autorreparables basados en vitrimeros epoxi. Estos materiales utilizan reacciones de intercambio entre enlaces dinámicos para lograr la autorreparación. Se propone una novedosa estrategia que involucra, en primera instancia, la síntesis de un pre-polímero epoxi-amina que actúa como sistema catalizador. Posteriormente se entrecruza con un ácido carboxílico para generar una red polimérica adaptable. El pre-polímero permite procesar el sistema en solución para lograr la formación de recubrimientos. Las películas resultantes son autorreparables, permiten controlar su espesor con la proporción de solvente utilizado y presentan alta adherencia al sustrato.

En las últimas décadas, se ha observado un rápido aumento y diversificación de las estrategias utilizadas para obtener polímeros autorreparables. Esta evolución ha sido impulsada por la creciente necesidad de mejorar las propiedades de las piezas o películas protectoras, con el objetivo de prolongar su vida útil en servicio y reducir significativamente la generación de desechos [1]. Estos avances han permitido superar las limitaciones de los sistemas tradicionales, como los materiales de un solo uso, logrando impulsar el desarrollo sostenible y una estrategia orientada hacia la economía circular. En el año 2011, Leibler y col [2] reportaron inicialmente el desarrollo de materiales poliméricos autorreparables denominados *vitrimeros* a partir de redes entrecruzadas que contienen enlaces covalentes dinámicos en su estructura. Las reacciones de intercambio entre los enlaces dinámicos permiten modificar la topología de la red polimérica y lograr su autorreparación sin modificar la densidad de puntos de entrecruzamiento, al menos teóricamente. En el caso de los vitrimeros epoxi, la reacción de un grupo epoxi con un ácido carboxílico genera un éster con un oxhidrilo (OH) en posición beta. Estos grupos pueden ser aprovechados para producir reacciones de intercambio (transesterificaciones, entre un éster de una cadena y el OH de otra cadena) activadas térmicamente. Tanto la reacción epoxi ácido como la transesterificación requieren de la presencia de un catalizador externo. Recientemente se pudo demostrar que las aminas terciarias, generadas por reacción entre una monoamina primaria y un monómero epoxi, actúan como catalizadores "in situ" de la reacción epoxi-ácido y de la transesterificación [3]. La utilización de estos catalizadores covalentemente unidos evita la migración y exudación de moléculas de bajo peso molecular, el principal aspecto negativo de la utilización de sistemas catalizadores solubles convencionales [2, 4, 5]. Los vitrimeros epoxi comparten propiedades comunes con las redes epoxi tradicionales, como su resistencia sobresaliente a los solventes y buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, el verdadero valor agregado radica en la capacidad única de autorreparación, reprocesamiento e incluso reciclaje. Esto resulta especialmente valioso para extender la vida útil de las piezas y reducir los costos asociados con la re-aplicación y el mantenimiento de estas películas protectoras. Para lograr la generación de un recubrimiento vitrimérico que pueda ser procesado de manera eficiente mediante técnicas escalables como *spray drying*, *dip coating* o *spin coating* es esencial comenzar con una solución de viscosidad óptima para obtener un buen mojado y adherencia de la película al sustrato durante el secado.

En el presente trabajo, se propone desarrollar recubrimientos autorreparables a partir de un pre-polímero epoxi-amina y un ácido carboxílico (**Figura 1**). El concepto general es que, el pre-polímero y el ácido en solución puedan aplicarse por técnicas de procesamiento convencionales sobre el sustrato elegido y, luego, por evaporación y aplicación de un tratamiento térmico adecuado, dar lugar a la formación de la red autorreparable. El volumen de solvente utilizado cumple dos funciones cruciales, la primera, disolver el ácido carboxílico que reaccionará con el pre-polímero epoxi-amina y, la segunda,

adecuar la viscosidad del sistema final para permitir su aplicación por las técnicas ya mencionadas. Como formulación se empleó una resina comercial basada en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), una alquilamina primaria (AP) y ácido glutárico (GA). La formación del pre-polímero se lleva a cabo por reacción entre la DGEBA y la AP en relación de equivalentes de 1:0,5 durante 25 minutos a 60°C. En una segunda etapa, se disolvió el pre-polímero utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente y se añadió el ácido glutárico.

La generación de películas se llevó a cabo mediante drop casting sobre portaobjetos de vidrios. La solución se evaporó y se trató térmicamente durante 3 horas a 100°C seguido de 3 horas a 160°C.

Se realizaron ensayos de caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) que mostraron una T_g cercana a los 60°C. La técnica de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para evaluar la conversión total del sistema a ésteres con la aparición del pico característico a 1633 cm⁻¹. El ensayo de autorreparación activada térmicamente se efectuó mediante una pequeña incisión central sobre la película y al cabo de 20 minutos a 160°C se reparó completamente. Se encuentran en curso los ensayos de medidas de ángulo de contacto estático, perfilometría y fracción de gel.

Los primeros resultados mostraron que es factible obtener recubrimientos autorreparables térmicamente, en los que el catalizador se encuentra unido covalentemente a la red (amina terciaria), y que los mismos pueden aplicarse por técnicas de procesamiento en solución gracias a la utilización de una estrategia en dos pasos que incluye la formación de un pre-polímero DGEBA-AP que, en una segunda etapa, se entrecruza por la reacción con GA y las reacciones de transesterificación.

Como trabajo futuro se abordará la aplicación y caracterización del recubrimiento sobre diferentes sustratos y su activación remota a partir de la modificación del mismo con estructuras fototérmicas.

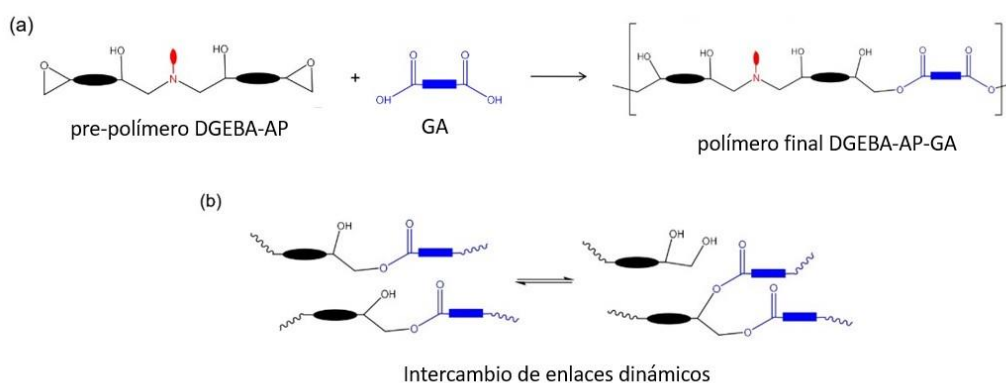


Figura 1: Esquema de la reacción del pre-polímero DGEBA-AP con el ácido carboxílico GA (a) y del intercambio de enlaces dinámicos que da lugar a la red y a la autorreparación del sistema (b).

Referencias

- [1] N.J. Van Zee, R. Nicolay, R., Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology, *Progress in Polymer Science*, 104, 2020, 233-242.
- [2] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science*, 334, 2011, 965-968.
- [3] F.I. Altuna, C.E. Hoppe, R.J.J Williams, Epoxy vitrimers with a covalently bonded tertiary amine as catalyst of the transesterification reaction, *European Polymer Journal*, 113, 2019, 297-304.
- [4] F.I. Altuna, C.E. Hoppe, R.J.J Williams, Shape memory epoxy vitrimers based on DGEBA crosslinked with dicarboxylic acids and their blends with citric acid, *RSC Adv*, 6, 2016, 88647-88655.
- [5] F.I. Altuna, C.E. Hoppe, R.J.J Williams, Epoxy vitrimers: The effect of transesterification reactions on the network structure, *Polymers*, 10, 2018, 43-59.

POLIMERO AUTOREPARABLE A BASE DE EPOXI MODIFICADO CON AZOBENCENO Y ACTIVADO POR LUZ ULTRAVIOLETA.

G. Campos⁽¹⁾, **V. Pettarin**^{*(1)}, **M. J. Galante**⁽¹⁾ y **I. Zucchi**⁽¹⁾

(1) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): maregogabriela97@gmail.com

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Los materiales autorreparables son materiales inteligentes capaces de recuperar su forma luego de ser dañados o distorsionados, mediante un estímulo como el calor, humedad o luz. Los azobencenos son una de las moléculas más reconocida con respuesta a la luz [1]. En este estudio nos centraremos en un sistema polimérico inteligente modificado con grupos azobencenos, cuya respuesta puede estimularse mediante luz UV.

El azobenceno y sus derivados son moléculas ampliamente conocidas por su capacidad de responder a la luz, lo que se manifiesta a través de cambios en sus propiedades ópticas y físicas bajo condiciones adecuadas. Estos cambios se atribuyen a la isomerización reversible de los grupos azobenceno. En particular, la irradiación con luz ultravioleta convierte el isómero trans, que es termodinámicamente más estable, en su forma cis menos estable [2,3]. Por otro lado, la exposición al calor, la luz visible o el almacenamiento en la oscuridad induce la recuperación del isómero cis a su forma trans (**Figura 1**).

En el presente estudio se llevó a cabo la síntesis de un sistema polimérico basado en epoxi y dodecilamina modificado con azofenol, un compuesto perteneciente a la familia de los azobencenos. Para observar la isomerización se utilizó el ensayo de espectroscopia UV-visible. Para ello, se disolvió el azofenol en THF y se expuso a la luz LED a 365 nm y 700 mA durante diferentes tiempos. Se observó el cambio del isómero trans al isómero cis a través de la aparición del pico cis (450 nm) y su posterior desaparición mediante la irradiación con luz blanca (**Figura 2**). Esta técnica permitió la caracterización del azofenol en su forma cis y trans.

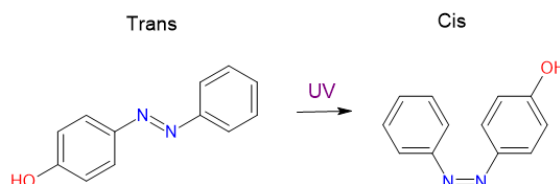


Figura 1: Isomerización trans a cis del compuesto azofenol.

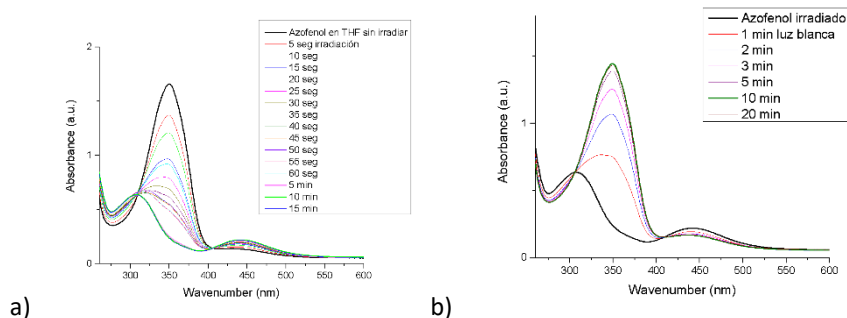


Figura 2: a) Aparición del pico cis (450 nm) y desaparición del pico trans (350 nm). B) Desaparición del pico cis (450 nm) y aparición del pico trans (350 nm).

Posteriormente, se procedió a la síntesis de un sistema polimérico a partir de la reacción de poliadición del monómero epoxi, diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) y dodecilamina (DA). Este fue sometido a un proceso de polimerización durante 2 horas a 100°C, seguido de un recocido durante 6 horas a la misma temperatura.

La cinética del sistema polimérico obtenido fue determinada mediante la técnica de espectroscopia FTIR, siguiendo la conversión del pico epoxi de la resina DGEBA (4530 cm^{-1}). Asimismo, se realizaron estudios mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un rango de temperatura de -30 °C a 150 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min para obtener la temperatura de transición vítrea, que fue determinada en 24 °C . Posteriormente, se procedió a sintetizar el mismo sistema polimérico modificado con un 10% en peso de azofenol, previamente caracterizado. Una vez obtenido este sistema, se realizó su caracterización mediante las técnicas de FTIR y DSC, y se compararon los resultados con los obtenidos para los polímeros no modificados. Los ensayos de DSC mostraron una disminución en la temperatura de transición vítrea por el agregado de azofenol al sistema, obteniéndose un valor de 19 °C . Por otro lado, en el ensayo de FTIR se pudo apreciar un cambio en los espectros al observarse un corrimiento del pico OH a los 3200 cm^{-1} lo cual se debe al agregado del azofenol. (**Figura 3**).

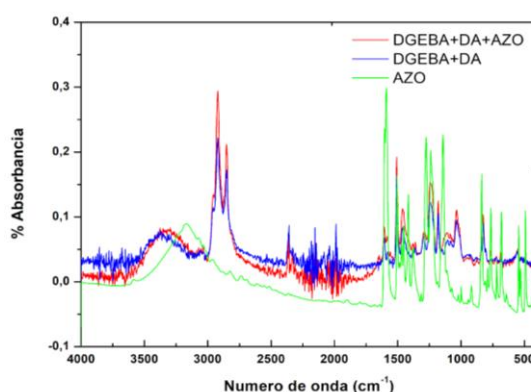


Figura 3: Espectros FTIR correspondiente al sistema DGEBA+DA+AZO, DGEBA+DA y al AZOFENOL

Luego se procedió a realizar un ensayo de espectroscopia UV-visible con el fin de determinar si en el sistema polimérico modificado con 10% de azofenol se producía la misma isomerización de cis a trans que se observaba en el azofenol puro. Este se llevó a cabo preparando films del sistema por la técnica de spin-coating. Además, se evaluó si el material presentaba capacidad de autoreparación. Para ello, se tomó una muestra del sistema modificado y se le produjo una fisura, la cual fue visualizada mediante microscopía y posteriormente irradiada con luz UV. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 4**.

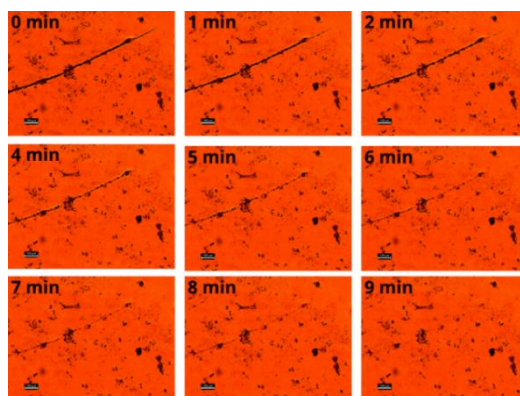


Figura 4: Imágenes de la evolución de la fisura con el tiempo mientras es irradiada.

En resumen, se produjo un material foto-reactivo a través de un proceso sencillo de polimerización utilizando una resina epoxi y grupos de azobenceno. La presencia del grupo azobenceno permitió la autoreparación eficiente del material mediante la exposición a la luz. Este efecto se debe al ablandamiento de la muestra inducido por la luz, lo que se observa con la disminución de la temperatura de transición

vítrea (T_g) y permite el flujo del material en el área dañada debido a la fotoisomerización. Además, la reacción foto-inducida trans-cis es fácil de controlar, con tiempos de irradiación relativamente cortos y una fuente de luz de baja intensidad. Esto convierte a este material en una herramienta potencialmente útil para múltiples aplicaciones en las que su capacidad de auto-reparación será altamente valiosa.

Referencias

- [1] A. Natanshon, P.Rochon, Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers, *Chemical Reviews*, 2002, Vol. 102, No. 11.
- [2] M. Galante, I Zucchi, P.Oyanguren, L.Saiz, Light-induced healing in azobenzene bridged silsesquioxanes, *European Polymer Journal* 117 (2019) 382–390.
- [3] Wen-Cong Xu, Shaodong Sun, Si Wu, Photoinduced Reversible Solid-to-Liquid Transitions for Photoswitchable Materials, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2019, 58, 3715-9740.

CONTROL DE PERMEABILIDAD EN COMPUESTOS POLIMÉRICOS CON PROPIEDADES DE BARRERA

P. Tomba⁽¹⁾, R. Demoor^{*(1)}

(1) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, Colon 10850, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): rodrigo_demoor@hotmail.com

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (doctorado).

Se estudió la permeabilidad al vapor de agua en membranas de Policaprolactona cargadas con pequeños porcentajes (0.1-5%) de arcillas y grafeno, para mejorar sus propiedades de barrera. Se realizaron ensayos de permeabilidad para monitorear la reducción de la difusividad y evaluar su efectividad. Se constató una mejora de las propiedades de barrera, pero también se encontraron diferencias respecto a lo que predicen los modelos teóricos. Las posibles causas fueron: aglomeración de cargas, cambios en la estructura cristalina y difusión preferencial en la interfaz carga/matriz. Para explicar estos fenómenos se realizaron ensayos específicos: DRX, DSC (SSA) y aniquilación de positrones.

Los polímeros son muy utilizados en envases y recubrimientos, en aplicaciones tales como preservación de alimentos o bebidas, medicamentos y bienes de consumo en general. Tienen como ventaja su bajo costo y facilidad de procesamiento; como desventaja presentan una permeabilidad demasiado alta a agua o gases lo cual limita muchas de estas aplicaciones [1]. La industria ha resuelto el problema incorporando a los polímeros un medio impermeable, por ejemplo, una capa metálica entre dos capas poliméricas; el problema es que esto dificulta la reciclabilidad del material [2]. En este trabajo, se abordó el control de permeabilidad mediante estrategias que no deterioran la reciclabilidad del polímero, como es el agregado de obstáculos esbeltos [3].

Se estudió la permeabilidad del polímero biodegradable Policaprolactona (PCL). Como obstáculos esbeltos se seleccionaron grafeno (Gr) y arcillas, utilizando una bentonita común sin modificar (SM) y la misma pero modificada con Cloruro de Benzalconio (CBK) para mejorar su afinidad con la PCL. Para las arcillas se eligió un rango de carga desde 0.5% hasta un 5%, mientras que para el grafeno se agregaron proporciones más bajas partiendo de 0.01%. Las membranas fueron conformadas mediante casting, teniendo espesores de entre 150 μm y 200 μm .

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1-\phi}{\left[1 + C \frac{4}{9} \alpha \phi \left(S + \frac{1}{2}\right)^2\right]^2} \quad (1)$$

La ecuación (1) describe un modelo de reducción de permeabilidad, controlado por la fracción de carga (ϕ), y por factores geométricos de los agregados como la relación de aspecto ($\alpha = \text{largo/espesor}$).

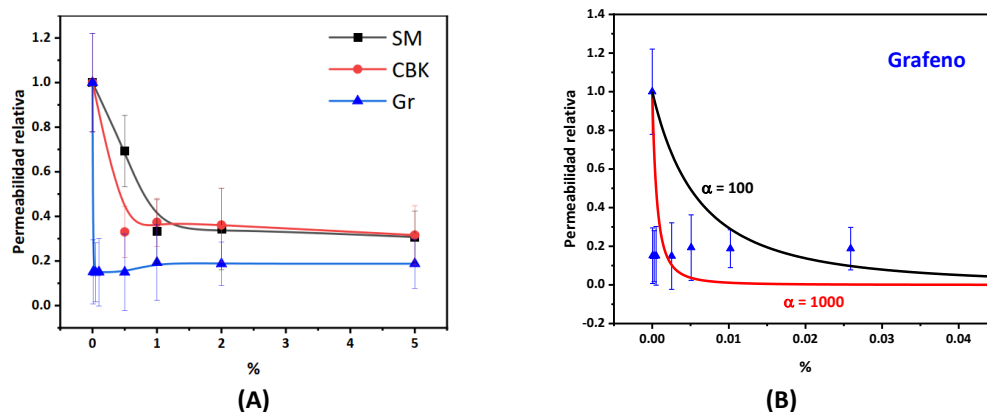


Figura 1: (A) Permeabilidad relativa de las membranas poliméricas respecto a la fracción másica de carga. (B) Datos experimentales de PCL/grafeno comparados con predicciones de la ecuación (1) con distintas rel. de aspecto.

La Figura 1(A) muestra la permeabilidad relativa normalizada de dichas membranas respecto a la fracción másica de carga agregada. Como parámetro de normalización se utilizó la permeabilidad de las muestras de PCL pura. Se ve como el Grafeno es la más eficiente, alcanzando reducciones aproximadas de un 80% mientras que las arcillas lo hacen en un 60%. Esto se debe a que el grafeno posee una relación de aspecto mucho más grande que las arcillas. Además, en cuanto a las arcillas se ve la influencia de la modificación con CBK a porcentajes bajos, donde la reducción de difusividad es considerablemente mayor. En la Figura 1(B) se intentó ajustar los datos experimentales de las muestras PCL/grafeno con la curva teórica que describe la ecuación (1). Aquí se ve como la mejora de las propiedades de barrera alcanzó rápidamente un límite a partir del cual esta permanece constante. Es muy probable que dicho límite sea producto de la aglomeración de las partículas, por lo que se puso especial énfasis en el análisis de ensayos estructurales como DRX, DSC (SSA) y aniquilación de positrones.

Con los espectros DRX se pudo verificar la presencia de las nanopartículas dentro de la matriz de PCL y se evidenció cierto grado de aglomeración. En cuanto a los ensayos de DSC analizando los espectros convencionales se encontraron diferencias en las curvas de fusión, lo cual sugería que podría haber diferencias en los tamaños de cristal e impactaría en la reducción de permeabilidad. Como la especie penetrante difunde por la parte amorfa del polímero los cristales actúan como obstáculos, siendo relevante su relación de aspecto. Por lo tanto, se realizaron experimentos de SSA (Successive Self-nucleation and Annealing), que consisten en fundir sucesivamente una muestra en el DSC a temperaturas cada vez menores, manteniendo cada una de estas durante varios minutos para permitir el crecimiento de cristales. Como la temperatura de fusión de cada cristal depende principalmente de su espesor lamelar (a mayor espesor, mayor punto de fusión) [4], con esta técnica se busca revelar la distribución de espesores lamelares que conforman la PCL y como se ven afectados cuando se les agrega arcillas y grafeno.

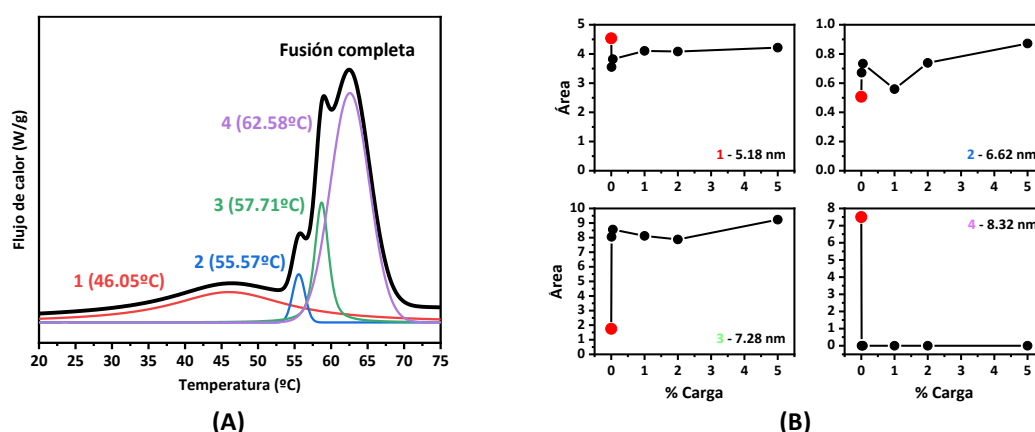


Figura 2: (A) Curva de fusión SSA típica de PCL y los 4 picos que la componen. (B) Área de cada pico respecto al porcentaje de carga en muestras de PCL/grafeno.

La Figura 2(A) presenta la curva de SSA típica de la PCL Pura y los 4 picos principales que la componen, los cuales representan 4 poblaciones de espesor lamelar distinto. La Figura 2 (B) muestra la evolución de las áreas de dichos picos en función del porcentaje de carga, en este caso para las muestras con grafeno. Esta evolución refleja como el agregado de cargas modifica las distribuciones de espesores de cristal. Se observó una eliminación de los cristales más grandes (62.58°C = 9.32nm) y un aumento marcado del pico de 7,28nm. Teniendo en cuenta que los cristales más grandes se eliminan y la proporción cristalina permanece constante, es evidente que hay mayor cantidad de cristales más finos. Esto podría explicar la mayor efectividad del grafeno sobre las arcillas mencionada anteriormente. En cuanto a las muestras con arcillas, se observaron tendencias similares, pero con variaciones mucho más suaves.

Por último, otro factor que podría estar ocasionando que la permeabilidad deje de bajar agregando partículas, es la presencia de canales preferenciales de difusión debidos a un aumento de volumen libre en la interfaz polímero/carga. Para evaluar esto, actualmente se están llevando a cabo ensayos de aniquilación de positrones, con los cuales se buscan detectar cambios volumétricos nanométricos. Finalmente, se debe aclarar que la aglomeración de partículas no se pudo estudiar mediante microscopía TEM ya que los cortes se tienen que hacer en frío, y en el país no hay personal capacitado para utilizar un crioultramicrotomo en muestras plásticas.

Referencias

- [1] D. Pierleoni, Z. Y. Xia, M. Christian, S. Ligi, M. Minelli, V. Morandi, F. Doghieri, V. Palermo, Graphene-Based Coatings on Polymer Films for Gas Barrier Applications. *Carbon* 2016, 96, 503–512.
- [2] A. Al Mahmood, R. Hossain, V. Sahaj Walla, Investigation of the Effect of Laminated Polymers in the Metallic Packaging Materials on the Recycling of Aluminum by Thermal Disengagement Technology (TDT). *Journal of Cleaner Production* 2020, 274, 122541.
- [3] J. P. Cerisuelo, R. Gavara, P. Hernández-Muñoz, Diffusion Modeling in Polymer-Clay Nanocomposites for Food Packaging Applications through Finite Element Analysis of TEM Images. *Journal of Membrane Science* 2015, 482, 92–102.
- [4] Y. Furushima, M. Nakada, M. Murakami, T. Yamane, A. Toda, C. Schick, Method for Calculation of the Lamellar Thickness Distribution of Not-Reorganized Linear Polyethylene Using Fast Scanning Calorimetry in Heating. *Macromolecules* 2015, 48 (24), 8831–8837.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLIMERO CONDUCTOR - POLIANILINA(PANI)

C. Espinoza⁽¹⁾, J. Rukavina⁽¹⁾, J. C. Apesteguy⁽¹⁾, C. Di Stefano⁽¹⁾, F. Reina⁽¹⁾, F. Molinari⁽¹⁾

(1) UTN-FRBA – Departamento de Ingeniería Química – Centro de Tecnologías Químicas

*Correo Electrónico: cespinoza@frba.utn.edu.ar

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

En este trabajo se analizan dos cuestiones fundamentales que tienen que ver con la metodología utilizada para la síntesis de un polímero conductor, específicamente la polianilina (PANI). Se demuestra que, si bien ésta resulta posible de ser efectuada a temperatura ambiente, el material obtenido presenta una morfología totalmente distinta al obtenido a temperatura cercana a 0°C. La segunda refiere a la utilización de un ácido sulfónico funcionalizado para promover el dopaje de la PANI a fin de posibilitar su disolución en solventes orgánicos cuando es utilizada junto a polímeros comerciales en la fabricación de mezclas conductoras.

La polianilina – PANI – es uno de los polímeros intrínsecamente conductores que exhibe una variedad de propiedades que los convierte en excelentes materiales para aplicaciones prácticas en áreas muy diversas como electrónica, electroquímica, electromecánica, membranas, sensores, etc. Presenta una conductividad en el rango de los materiales semiconductores, aunque ésta puede ser aumentada por el efecto de agentes de transferencia de carga (dopantes) utilizados para generar, por oxidación o reducción, cargas positivas o negativas. El dopaje es un proceso reversible y su inverso se conoce como desdopaje. Estas reacciones pueden ser llevadas a cabo química o electroquímicamente. En general el proceso de obtención de la polianilina (PANI) por oxidación química a partir de anilina líquida se estabiliza a 0°C en baño de hielo. Dada la complejidad de trabajar bajo tales condiciones diversos investigadores han intentado efectuar la síntesis a temperatura ambiente. Los resultados en todos los casos han sido concluyentes: una de las formas de controlar las propiedades macromoleculares de la PANI es a través de la temperatura de polimerización dado que el peso molecular aumenta con la disminución de la temperatura en virtud del crecimiento de la cristalinidad [1,2,3,4]. Por otra parte, la PANI obtenida vía polimerización química en cualquiera de las dos posibilidades consideradas en los párrafos anteriores presenta malas propiedades mecánicas, con lo cual no resulta ideal para su aplicación en la fabricación de materiales compuestos. A fin de solucionar esta problemática se ha logrado sintetizar PANI a través del uso de ácido dodecilbencen sulfónico (DBSA) para promover su dopaje. Este ácido sulfónico funcionalizado tiene cola larga y permite que el PANI se disuelva en solventes orgánicos comunes no polares o débilmente polares, que pueden solubilizar la mayoría de los polímeros comerciales (polietileno y poliestireno entre ellos). Para ello se desdopa con NH₃ el PANI dopado con HCl en frío, obteniendo un sólido intermedio (Esmeraldina base EB), el cual es suspendido para su dopado con DBSA. [5,6,7]

Para ambas metodologías (baja temperatura y temperatura ambiente), dada la baja solubilidad del monómero (anilina) en agua, se lo solubiliza en ácido clorhídrico con obtención de cloruro de anilonio. El oxidante químico utilizado es el persulfato de sodio.

Los productos obtenidos en las síntesis:

- a- PANI dopado con ácido clorhídrico a bajas temperaturas: ES-HCl-Frío (ES: sal de esmeraldina)
- b- PANI dopado con ácido clorhídrico a temperatura ambiente: ES-HCl-TA (ES: sal de esmeraldina; TA temperatura ambiente)
- c- Esmeraldina base: EB
- d- PANI dopado con ácido dodecilbencen sulfónico: ES-DBSA (ES: sal de esmeraldina; DBSA: ácido dodecilbencen sulfónico)

Se estudiaron mediante la aplicación de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) (Figura 1) y Microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figuras 2,3 y 4), para proceder a su caracterización.

Se utiliza un Espectrómetro Thermo Nicolet iS5 empleando un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de diamante con una región espectral ajustada en el rango de 4000 – 600 cm⁻¹, número de scans 16 y resolución 4 cm⁻¹.

Para el análisis de la solubilidad se añadieron pequeñas cantidades de PANI dopado con los ácidos utilizados (HCl y DBSA) a solventes tales como tetracloroetileno y cloroformo. Las muestras dopadas con HCl no han presentado ningún cambio; el PANI dopado con DBSA ha dado por resultado una solución de color verde con ambos solventes.

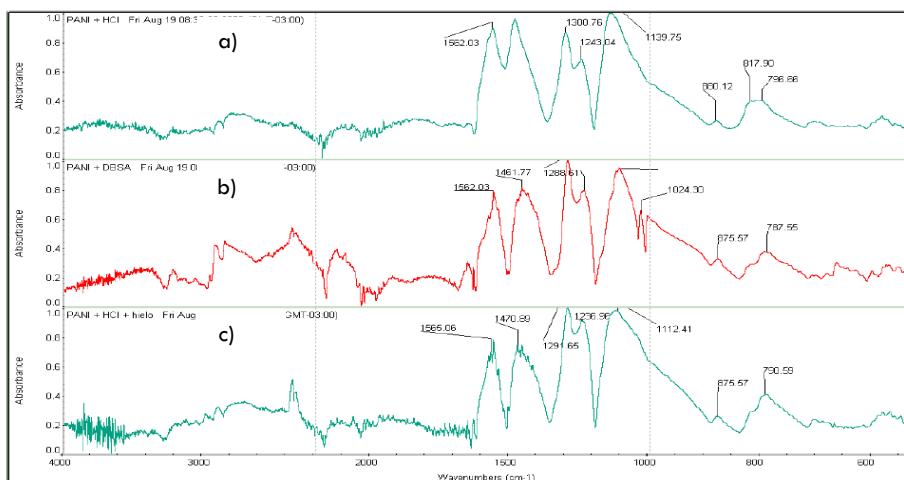


Figura 1 – Espectros FTIR de a) ES–HCl-TA; b) ES-DBSA; c) ES – HCl-Frío.

Las siguientes figuras muestran los SEM de las diferentes muestras.

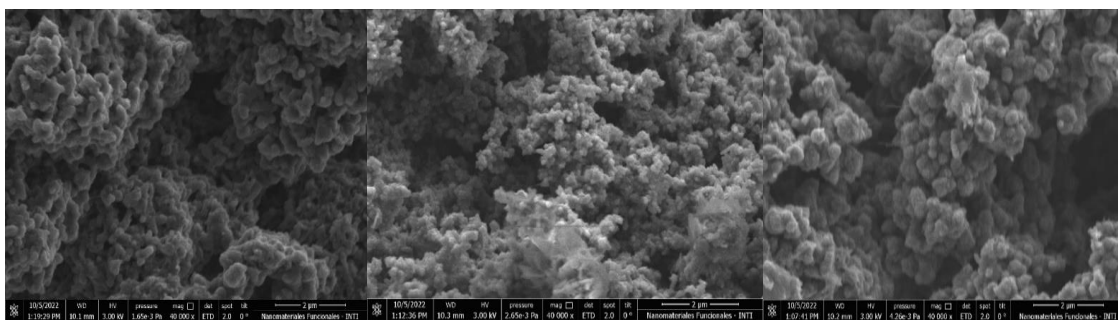


Figura 2 - DBSA

Figura 3 - ES-HCl-TA

Figura 4 – ES-HCl-Frío

A partir de las figuras 1 a 4 se puede apreciar que todos los espectros presentan un perfil concordante con la forma protonada de polianilina (PANI). Resulta posible sintetizar PANI dopado con HCl sin la necesidad de mantener la temperatura baja verificable a partir de los espectros de la figura 1 a) y c). Sin embargo, sus propiedades finales (peso molecular, cristalinidad) difieren en grado sumo en virtud de que presentan una morfología distinta cambiando de pulverulenta (Figura 3 ES-HCl-TA) a tubular (Figura 2 DBSA y Figura 4 ES-HCl-Frío). Mientras que en el primer caso se obtienen polvos de PANI, en el segundo resulta PANI tubular macroporoso. A su vez se ha podido corroborar experimentalmente que las partículas de PANI granular tienen poca solubilidad y procesabilidad en solventes comunes debido a su pequeña área superficial.

Resultan de vital importancia estos resultados en cuanto a la necesidad de su consideración para el trabajo final en curso cual es la fabricación de membranas empleando polímero convencional – poliestireno de alto impacto – y PANI para ser utilizadas en el proceso de transporte iónico vía electrodiálisis.

Referencias

- [1] Faris Yilmaz and Zuhail Kucukyavuz, Solution properties of polyaniline, Wiley Interscience, 2009, (Paper)
- [2] Adams PN, Laughlin PJ, Monkman AP and Kenwright AM, Polymer 37:3411–3417, 1996, (Journal).
- [3] Stejskal J., Riede A., et al., The effect of polymerization temperatura on molecular weight, crystallinity and electrical conductivity of polyaniline, Synthetic Metals, vol. 96, Issue 1, Page 55-61, 1998, (Journal).

- [4] Boara G., Sparpaglione M., Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity, *Synthetic Metals*, vol.72, Issue 2, Page 135-140, 1995, (Journal).
- [5] Raupp Cardoso M., Santos Lima M., Lenz D. Polyaniline synthesized with functionalized sulfonic acids for blends manufacture, *Materials Research*, 2007, (Article).
- [6] Bilal S., Gul S., Shah A., Synthesis and characterization of completely soluble and highly thermally stable PANI-DBSA salts, *Synthetic Metals*, 2012 (Paper).
- [7] Amado F., Rodrigues M. et al. The effect of production method on the properties of high impact polystyrene and polyaniline membranes, *Journal of Membrane Science*, vol. 330, Issues 1-2, pages 227-232, 2009, (Journal).

ANÁLISIS DEL MECANISMO DE REVERSIBILIDAD DE URETANOS EN MATRICES VITRIMÉRICAS

J.M. Herrera⁽¹⁾, A. Bonacini⁽²⁾, M.E. Penoff⁽³⁾, C. Hoppe⁽¹⁾, M.J. Galante⁽¹⁾, F.I. Altuna⁽¹⁾

(1) Polímeros Nanoestructurados, INTEMA – CONICET – UNMdP. Av. Colón 10850. Mar del Plata, Argentina.

(2) Università degli Studi di Parma, Parco Area delle Scienze 17/A, 43124 Parma, Italia.

(3) Compuestos Estructurales Termorrígidos, INTEMA – CONICET – UNMdP. Av. Colón 10850. Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico: jesica.herrera@fi.mdp.edu.ar

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

En el siguiente trabajo se buscó comprobar el comportamiento vitrimérico que poseen los uretanos en una matriz polimérica en presencia de catalizador octoato de estaño. Para eso se sintetizaron uretanos modelo y se observó si ocurría su intercambio derivando en nuevos uretanos. Luego se utilizó este mecanismo para caracterizar el comportamiento mecánico de vitrímeros preparados con poliuretanos.

Los vitrímeros son polímeros entrecruzados que tienen la capacidad de intercambiar segmentos de sus cadenas elásticas gracias a sus entrecruzamientos basados en enlaces dinámicos, mientras mantienen su densidad de entrecruzamiento, lo que evita perder la integridad estructural de la pieza. A temperaturas superiores a una temperatura característica, T_v , los vitrímeros tienen la posibilidad de fluir bajo un campo de tensión adecuado a través del intercambio de segmentos de su estructura química. La viscosidad asociada con este flujo disminuye lentamente al aumentar la temperatura. Además, la posibilidad de fluir por intercambio de enlaces covalentes conduce a un conjunto de propiedades sobresalientes como la reciclabilidad, la soldadura, la autorreparación y la relajación de tensiones [1]. Se sabe, además, que algunas redes con enlaces reversibles, como los uretanos, pueden presentar comportamientos similares a aquellas con enlaces dinámicos en ciertos rangos de temperatura [2,4].

En el presente trabajo se logró comprobar y analizar el mecanismo de reversibilidad de uretanos en presencia de catalizadores metálicos por medio de la preparación de uretanos modelo y la reacción entre ellos. En principio, se obtuvieron uretanos modelo (nC1 y 2, Figura 1), y se caracterizaron por medio de Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear ($RMNH^1$), Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS) y Espectrometría de masas de tipo electrospray (ESI-MS). Posteriormente, se comprobó el mecanismo de intercambio de uretanos por medio de la reacción catalizada por octoato de estaño a 150°C por 3.5 h (Reacción detallada en Figura 1).

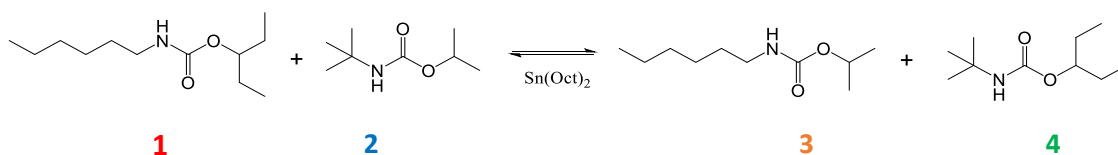


Figura 1: Reacción de intercambio de uretanos modelo.

A través de la técnica GC-MS se logró cuantificar los porcentajes de las especies involucradas en dicho intercambio. En la Figura 2 se observa el espectro. Inicialmente, por medio de espectros individuales, se identificaron las señales de los uretanos nC1 y 2 junto al catalizador (c) antes de comenzar la reacción (Figura 2-a). Luego de ella, aparecen señales relacionadas a la ionización de los uretanos nC3 y 4 junto con los remanentes uretanos nC1 y 2 (Figura 2-b).

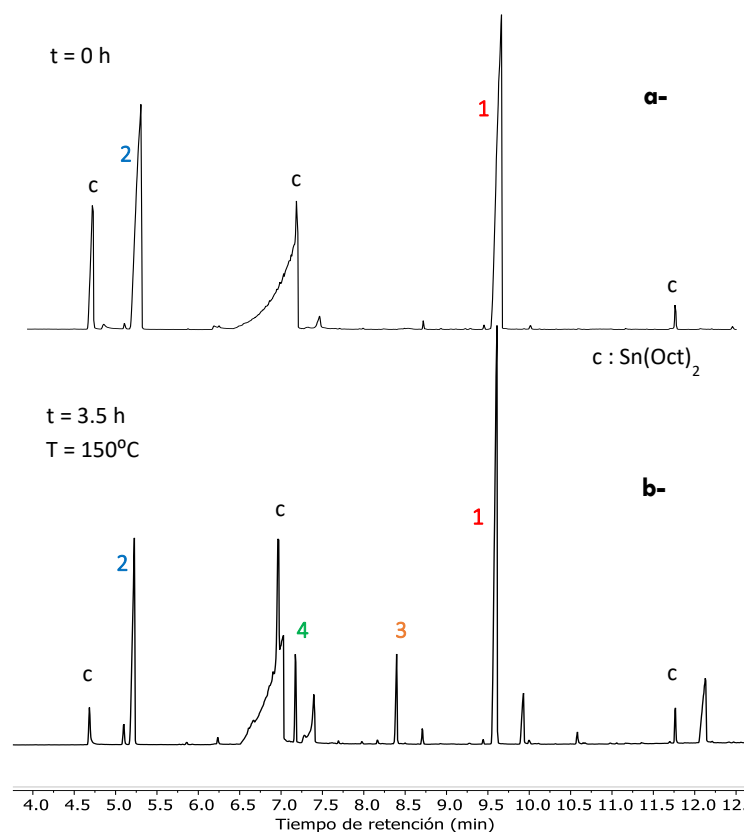


Figura 2: GC-MS de la reacción descrita utilizando los uretanos modelos (a- reactivos con catalizador; b- productos de reacción).

Se encontró que el uretano nC2 se consumió en mayor proporción que el nC1. Se obtuvieron los productos del intercambio deseado y restan identificar picos presentes que no corresponden a ellos.

Actualmente se están desarrollando redes vitriméricas conteniendo grupos hidroxiésteres y uretanos que podrían reconfigurar su estructura gracias a un mecanismo dual, asociativo (enlaces dinámicos) y disociativo (enlaces reversibles), lo que permitiría acentuar las propiedades dinámicas de estos materiales.

Agradecimientos: Se agradece la financiación del proyecto EU H2020-MSCA-RISE “Polymer engineering via molecular design: embedding electrical and optical properties into VITrimers”, VIT y la colaboración de la Università degli Studi di Parma.

Referencias

- [1] J.M. Winne, L. Leibler, and F.E. Du Prez, Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective, *Polym. Chem.* 10 (45). 2019, 6091–6108.
- [2] B.R. Elling, W.R. Dichtel, Reprocessable Cross-Linked Polymer Networks: Are Associative Exchange Mechanisms Desirable, *ACS Cent. Sci.* 6 2020, 1488–1496.
- [3] J.P. Brutman, D.J. Fortman, G.X. De Hoe, W.R. Dichtel, M.A. Hillmyer, Mechanistic Study of Stress Relaxation in Urethane-Containing Polymer Networks, *J. Phys. Chem. B.* 123. 2019, 1432–1441.
- [4] D.J. Fortman, D.T. Sheppard, W.R. Dichtel, Reprocessing Cross-Linked Polyurethanes by Catalyzing Carbamate Exchange, *Macromolecules*, 52. 2019, 6330–6335.

RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES DE BAJA ENERGÍA SUPERFICIAL Y MOJABILIDAD REVERSIBLE POR FOTO-ISOMERIZACIÓN

J.M. Herrera⁽¹⁾, M.E. Penoff⁽²⁾, M.J. Galante⁽¹⁾

(1) Polímeros Nanoestructurados, INTEMA – CONICET – UNMdP. Av. Colón 10850. Mar del Plata, Argentina.

(2) Compuestos Estructurales Termorrígidos, INTEMA – CONICET – UNMdP. Av. Colón 10850. Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico: jesica.herrera@fi.mdp.edu.ar

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

En el siguiente trabajo se sintetizaron recubrimientos epoxi-isocianato con cromóforo azofenol y modificados con cadenas fluoradas. Se analizó el comportamiento óptico y la variación de mojabilidad de los recubrimientos al someterlos a luz UV-visible de 365 nm o ante luz ambiente. Se observó variación de ángulos de contacto debido a la isomerización de los grupos AZO y su posterior recuperación, de forma más notoria, en las redes con contenido de flúor.

Los recubrimientos inteligentes se diseñan con el objetivo de que puedan responder frente a estímulos externos, mediante mecanismos incorporados en su formulación [1-3]. El azofenol exhibe grandes cambios en la geometría y momento dipolar como resultado de la irradiación UV-visible, debida a la fotoisomerización reversible entre las conformaciones trans, más estable, y cis, menos estable [4]. Por su parte, los compuestos fluorados reducen la energía superficial del sistema induciendo la migración del azofenol hacia la interfase [5]. De este modo, al irradiar el recubrimiento con la longitud de onda adecuada, se accede eficientemente a la fotoisomerización y se aumenta significativamente el tiempo de vida del isómero cis. Esto permite que la mojabilidad de las superficies se pueda alterar con la irradiación.

Para caracterizar químicamente los recubrimientos se utilizaron técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía UV, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía por permeación de geles (GPC). La isomerización fotoinducida de los recubrimientos se estudió por medio de un espectrofotómetro UV-visible con esfera integradora. Se irradió con una lámpara led de 365 nm por distintos períodos y se observó el tiempo necesario para completar la isomerización (Figura 1, izquierda). Luego, para observar el tiempo requerido para recuperarse, se utilizó una lámpara de luz blanca de manera de controlar la intensidad de la radiación (Figura 1, derecha).

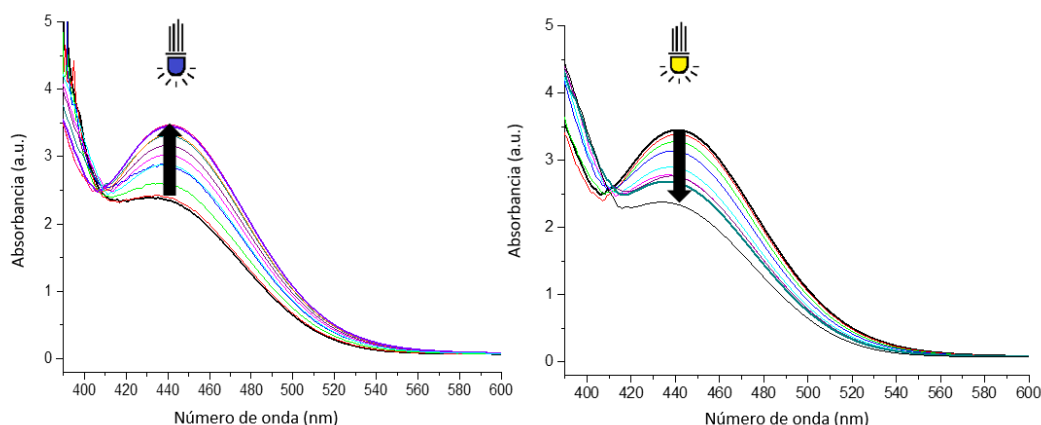


Figura 1: Espectros de UV-visible con esfera integradora al irradiar recubrimiento a 365 nm (izquierda) y con luz blanca (derecha).

La mojabilidad se estudió mediante ángulos dinámicos de contacto (ACA). Al irradiar el recubrimiento, se encontró en ambas muestras una disminución de alrededor de 10 % en ACA después de 1 h de exposición a la luz (Figura 2). Mientras que el nivel de recuperación fue mayor para la muestra fluorada durante el mismo tiempo de reposo. La red con azofenol recuperó hasta un 40 % de la variación de ACA,

mientras la red con azofenol-fluorado hasta un 90 %. Este cambio puede explicarse por el hecho de que los compuestos fluorados migran naturalmente a la interfaz aire-polímero junto con el AZO unido a la interfaz donde se irradia el recubrimiento, lo que aumenta el efecto de isomerización.

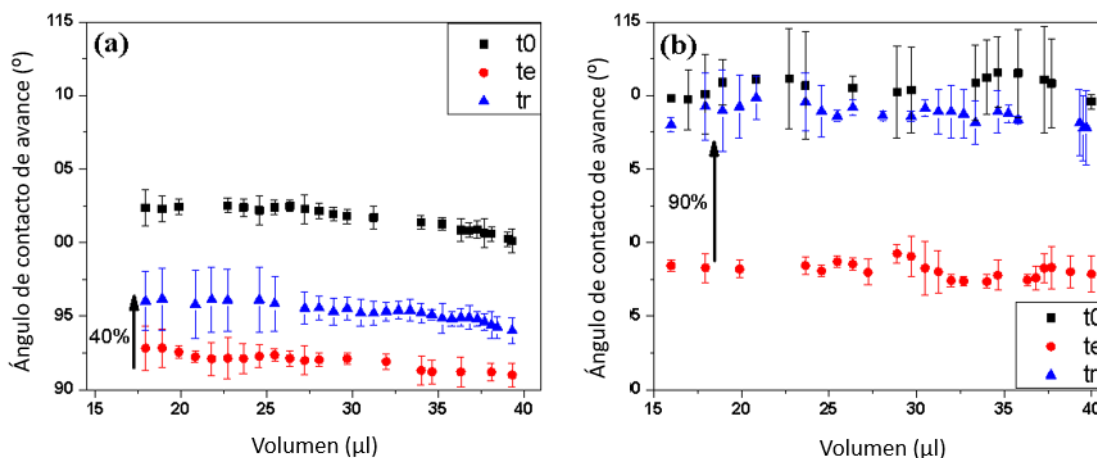


Figura 2: Ángulos de contacto iniciales (t0), con 1 h de exposición a 365 nm (te) y en muestras recuperadas por 48 hs con luz ambiente. Redes con azofenol (a) y azofenol-fluorado (b).

A través de la técnica de perfilometría, fue posible ver la disminución de rugosidad debido al movimiento localizado de masa generado por la isomerización de los grupos AZO, por lo cual actualmente se está analizando las propiedades autorreparables y de grabado reversible de los materiales.

Referencias

- [1] A. S. H Makhlof, Handbook of smart coatings for materials protection. Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2014.
- [2] A. Mathiazhagan, R. Joseph, Nanotechnology - A new prospective in organic coating. Int. J. Chem. Eng. Appl, vol 2. 2010, 225-237.
- [3] T. Provder, J. Baghdachi, Smart Coatings II, Chapter 1. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, vol 1002. 2009
- [4] Lim et al., Photoreversibly switchable superhydrophobic surface with erasable and rewritable pattern, JACS Communications, Korea. 2006.
- [5] C. Knie, M. Utecht, F. Zhao, H. Kulla, S. Kovalenko, A. M. Brouwer, P. Saalfrank, S. Hecht, D. Bleger, Chemistry-A European Journal vol 20. 2014, 16492-16501.



INFLUENCIA DE FIBRAS NATURALES CORTAS EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE COMPUESTOS DE ÁCIDO POLILÁCTICO

C. Ramírez^{*(1,2)}, E. Agaliotis⁽²⁾ y V. Pettarin⁽³⁾

(1) Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Buenos Aires, Argentina.

(2) CONICET-Universidad de Buenos Aires, Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología. (ITPN), Av. Las Heras 2214, C1127AAR, Buenos Aires, Argentina

(3) Ciencia e Ingeniería de Polímeros, INTEMA, CONICET-UNMDP, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): cramirez.ext@fi.uba.ar

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

La incorporación de fibras naturales (coco y sisal) en un polímero biodegradable (PLA) afecta su comportamiento reológico. Se prepararon compuestos de estos con concentraciones de 1; 3 y 5% en peso y se analizaron con reometría dinámica. Los resultados mostraron que la incorporación de las fibras naturales en la matriz de PLA modificó el comportamiento reológico del biocompuesto. Se observó una ligera mejora y aumento en las propiedades reológicas de los dos compuestos de PLA en comparación con PLA puro, lo que puede predecir cómo será el comportamiento al flujo del material durante su procesamiento a mayor escala.

El ácido poliláctico (PLA), polímero obtenido a través de fuentes renovables, es un polímero biodegradable bajo ciertas condiciones de compostaje y es uno de los polímeros con mayores expectativas para ser utilizado como alternativa a polímeros sintéticos. Sin embargo, el PLA posee propiedades mecánicas y térmicas menores que los polímeros convencionales, por lo que para su uso masivo es necesario desarrollar técnicas y métodos que permitan mejorar algunas de sus propiedades. Los biocompuestos, compuestos a partir de una matriz y un refuerzo obtenidos a partir de fuentes naturales, han ganado popularidad en los últimos años debido a su capacidad de ser renovables y biodegradables, lo que contribuye a la solución de problemas ambientales. En los últimos años se ha comenzado a estudiar la incorporación de fibras naturales como refuerzos, las cuales representan una alternativa prometedora para reducir el impacto ambiental de los materiales compuestos convencionales. [1, 2]. En particular, las fibras de coco (*Cocos Nucifera*) se pueden extraer de la cáscara del coco y se han utilizado ampliamente como refuerzo en biocompuestos debido a que son un recurso renovable, abundante, no tóxico y biodegradable. Además, estas fibras tienen una baja densidad y bajo costo, lo que las convierte en una opción atractiva para la fabricación de biocompuestos. Por otro lado, el *Agave Sisalana* (Sisal) es una fibra ampliamente utilizada debido a ventajas tales como: baja densidad, bajo costo, disponibilidad, gran tenacidad, etc. A pesar de que la incorporación de fibras es una de las técnicas más utilizadas para modificar las propiedades mecánicas del PLA, lo cual es reportado por varios autores, reportes sobre el efecto del contenido de fibras en la procesabilidad del material, tales como propiedades reológicas son poco comunes.

En este trabajo, biocompuestos de PLA-coco y PLA-sisal con 1, 3, y 5% de contenido de refuerzo fueron preparados por compresión. Para la caracterización de sus propiedades viscoelásticas, los compuestos fueron evaluados en un reómetro dinámico, de geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y una separación de un 1 mm, a una frecuencia de barrido entre 0.01-100 Hz, a deformación constante de 0.1%, la cual se encuentra dentro del rango viscoelástico lineal, y a una temperatura de 190 CC. Los resultados experimentales de frecuencia angular en términos de la viscosidad compleja (Pa.s) se muestran en la figura 1a. A 190 CC se observa que todos los materiales muestran un comportamiento newtoniano a bajas frecuencias, hasta 10 rad/s, seguido por una caída en los valores de la viscosidad. Esta caída no lineal de la viscosidad es típica de materiales que presentan un comportamiento no-Newtoniano, específicamente un comportamiento pseudoplástico [3]. Debido a que todas las muestras ensayadas mostraron un plateau newtoniano a bajas frecuencias, el valor extrapolado a 0 rad/s puede ser utilizado como referencia para la viscosidad Newtoniana del material (η_0^*).

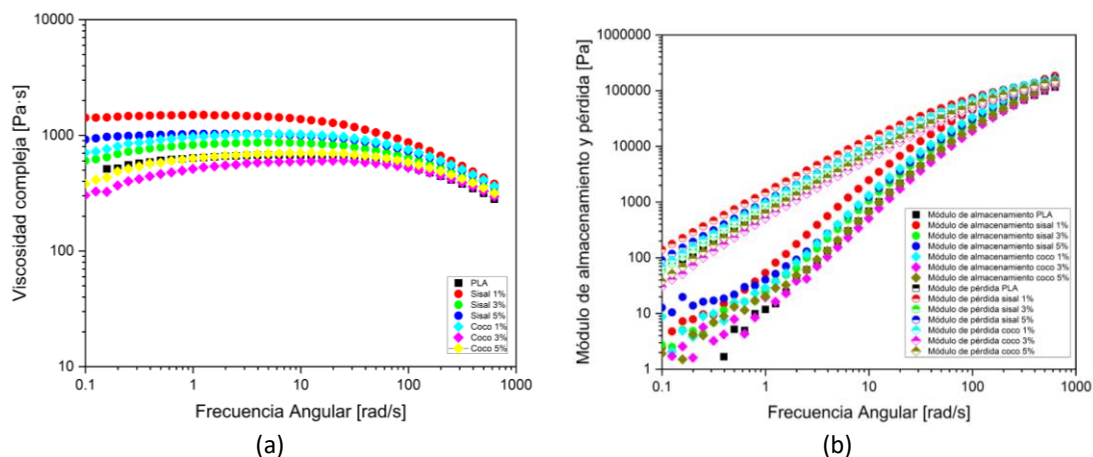


Fig.1. (a) Viscosidad compleja vs frecuencia angular (b) módulo de almacenamiento y pérdida vs frecuencia angular, para el PLA y sus compuestos.

En la figura 1a se observa también el efecto de la incorporación de las fibras en las propiedades reológicas del PLA. La viscosidad newtoniana aumenta con la incorporación del sisal en todas las concentraciones estudiadas. Por otro lado, al agregar las fibras de coco se observa que la viscosidad newtoniana aumenta con la adición de 1% en peso de fibras de coco; pero disminuye para las concentraciones de 3 y 5% en peso. El ligero aumento de la viscosidad newtoniana η_0^* indica que el peso molecular de los compuestos es ligeramente mayor en comparación al de la matriz de 100% PLA, por su parte la disminución de la viscosidad newtoniana al incorporar 3 y 5% en peso de fibras de coco se podría atribuir a una degradación de la matriz y de las fibras de coco en el estado fundido.

En la figura 1b se observan los módulos de almacenamiento y pérdida de todas las muestras ensayadas. El módulo de almacenamiento aumenta ligeramente en los compuestos tanto con fibras de sisal como con fibras de coco en comparación con el PLA puro a bajas frecuencias, lo que significa una mejora en el comportamiento viscoelástico del material. De igual forma se puede observar que hay un mínimo incremento en el módulo de pérdida, el cual indica que los compuestos son capaces de disipar la energía mejor que el PLA solo.

En conclusión, se observó una ligera mejora y aumento en las propiedades reológicas para los compuestos de PLA en comparación con el PLA 100%; sin diferencia significativa entre los compuestos de sisal y coco. Los ensayos reológicos realizados permiten inferir el comportamiento al flujo durante el procesamiento de los compuestos. En trabajos futuros es necesario realizar investigaciones sobre la influencia del uso de agentes compatibilizantes en el comportamiento reológico de los compuestos, para optimizar el proceso tecnológico de obtención de estos.

Referencias

- [1] Verma, D., &Gope, P. C. (2015). The use of coir/coconut fibers as reinforcements in composites. In Biofiber reinforcements in composite materials (pp. 285-319). Woodhead Publishing.
- [2] Nagalakshmaiah, M., Afrin, S., Malladi, R. P., Elkoun, S., Robert, M., Ansari, M. A., & Karim, Z. (2019). Biocomposites: Present trends and challenges for the future. Green composites for automotive applications, 197-215.
- [3] Cui, L., Yi, L., Wang, Y., Zhang, Y., Polyák, P., Sui, X., Pukánszky, B. Rheology of PLA/regenerated cellulose nanocomposites prepared by the pickering emulsion process: Network formation and modeling. Materials&Design, 2021, 206 p. 1-9.

SÍNTESIS DE ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN SOSTENIBLES ACRÍLICOS VÍA EMULSIÓN SEMIBATCH

L. Teper Marinelli⁽¹⁾, R. Ruseckaite⁽¹⁾ y E. Ciannamea⁽¹⁾

(1) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET, Av. Colón 10850 (B7606BWV), Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): lautaro.teper@intema.gob.ar

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (doctorado)

Los adhesivos sensibles a la presión (PSAs) son materiales pegajosos que pueden adherirse a cualquier sustrato aplicando una ligera presión en un corto periodo de tiempo sin la necesidad de aplicar calor o que ocurra reacción química. Dentro de estos adhesivos se encuentran los PSAs acrílicos, los cuales se formulan a partir de una mezcla de monómeros (de baja Tg, de alta Tg, y monómeros funcionales) y agentes de entrecruzamiento. Una forma de obtener estos materiales es mediante una síntesis semibatch en emulsión utilizando agua como solvente. La síntesis consta de 4 etapas: preemulsión, síntesis de la semilla, polimerización y postpolimerización.

Los adhesivos sensibles a la presión (PSAs) son una categoría de polímeros que ofrecen una gran versatilidad y se utilizan en numerosas aplicaciones, desde etiquetas adhesivas y cintas, hasta películas protectoras y vendajes médicos. La principal característica que los distingue de otros adhesivos es su capacidad de adherirse a cualquier sustrato aplicando una ligera presión en un corto período de tiempo, sin necesidad de utilizar calor o que ocurra algún tipo de reacción química. Dentro de la familia de PSAs, los acrílicos son los más utilizados debido a su transparencia, ausencia de color y resistencia a la radiación solar y la oxidación. Estas propiedades hacen que sean ideales para su uso en aplicaciones varias donde se requiere una adhesión de larga duración. Estos PSAs se formulan a partir de una mezcla de monómeros; uno de alta y otro de baja temperatura de transición vítrea (Tg), en la cual el primero no supere al 5% en peso de la composición total [1]. Las propiedades finales pueden modularse con el agregado de agentes de entrecruzamiento, emulsificantes y taquificantes a la formulación base. Sin embargo, la mayoría de los PSAs disponibles en el mercado son derivados de monómeros 100% sintéticos. En este contexto, el principal objetivo del presente trabajo es obtener PSAs acrílicos con un alto contenido de carbono bio, particularmente utilizando un monómero biogénico, el aceite de soja epoxidado acrilatado (AESO, por sus siglas en inglés) como monómero de baja Tg, y uno sintético, el ácido acrílico (AA) como agente modificador de cadena.

La síntesis de los PSAs se llevó a cabo mediante una polimerización por radicales libres en emulsión *semibatch*. El AESO se dispersó en una fase continua (agua) y en presencia de un emulsificante (dodecilsulfato sódico, SDS) para producir un látex. Se utilizó agua como solvente ya que es ambientalmente amigable, ampliamente disponible, atóxico, con baja viscosidad y alta capacidad calorífica [2]. La síntesis se realizó en un equipo como el de la figura 1 conformado por un balón multiboca con conexión a un condensador a reflujo, entrada/extracción de muestra y entrada de gas inerte. La calefacción se llevó a cabo por medio de un baño de aceite de silicona con control de temperatura (70°C). La reacción se inició con la obtención de una "semilla" a partir de una emulsión de AESO y SDS, con 20 % de contenidos de sólidos en suspensión (% cds) [3]. La reacción se inició con la adición de una alícuota de iniciador (persulfato de amonio, NH₄PS) a la primera emulsión, y se dejó reaccionar por dos horas con agitación constante. En la etapa de polimerización, el reactor se mantuvo en condiciones "feed starved" "mientras se agregó una emulsión de 60 % cds de AESO con emulsionante en agua, a una velocidad de 0.2262 g/min durante 3 horas para obtener una mezcla de 50 % cds. Finalmente, el látex obtenido se dejó reaccionar por una hora más a temperatura y bajo agitación a fin de alcanzar la máxima conversión.

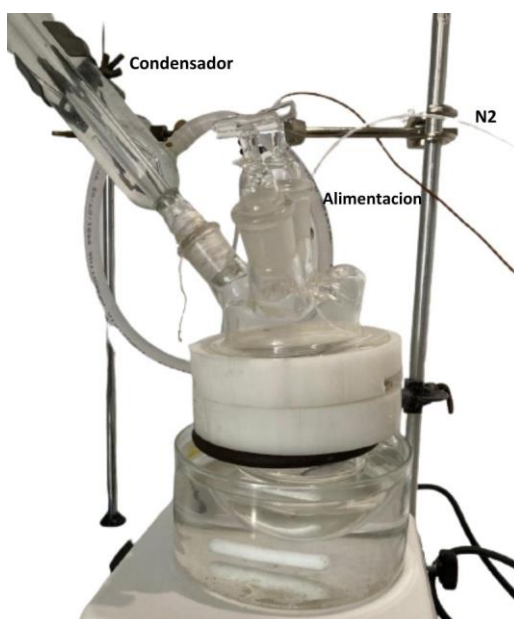


Figura 1: Reactor de tres bocas utilizado para la síntesis de látex.

El homopolímero obtenido se caracterizó por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los primeros resultados evidencian la potencialidad de las formulaciones preparadas de AESO/AA, siendo comparables en aspecto y al tacto a PSAs acrílicas comerciales. Se espera avanzar con la caracterización de las formulaciones evaluar sus propiedades adhesivas.

Agradecimientos: Los autores desean agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el otorgamiento de la beca doctoral donde se enmarca le siguiente trabajo y la financiación del proyecto PIP 0926; y al señor a Rubén Beramendi (CPA CONICET) por la colaboración en el ensamblado del reactor.

Referencias

- [1] L. Qie, M. A. Dubé, The influence of butyl acrylate/methyl methacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/acrylic acid latex properties on pressure sensitive adhesive performance, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 307, 2010, 654-664.
- [2] O. Llorente et al. Challenges to incorporate high contents of bio-based isobornyl methacrylate (IBOMA) into waterborne coatings, *Progress in Organic Coatings*, Volume 172, 2022, 107-137
- [3] A. Badía Rodrigo, Development of waterborne polymeric dispersions based on biobased monomers for their application as PSAs and coatings, 2020, Universidad del país Vasco.

REVESTIMIENTOS DE POLIURETANOS EN DISPERSIÓN ACUOSA (WBPU) AUTORCURATIVOS A BASE DE ACEITE DE RICINO PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

D. Villca^{1*}, A. Costa,² M. Aranguren¹, V. Mucci,¹⁺ J. Brancart²

¹Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Mar del Plata 7600, Argentina.

²Physical Chemistry and Polymer Science (FYSC), VUB, Pleinlaan 2, 1050 Bruselas, Bélgica.

* Correspondencia: danna.villca.centellas@mi.unc.edu.ar
+ Correspondencia: veronica.mucci28@gmail.com

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Los bio poliuretanos de base acuosa hechos de precursores renovables, como aceites vegetales, son usualmente usados debido a su baja cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV); pero como recubrimientos sufren daños con el tiempo. En este trabajo sintetizamos un poliuretano acuoso autocurativo a base de aceite de ricino que aborda estas problemáticas. Hemos desarrollado con éxito un poliuretano acuoso basado en Aceite de ricino, autorreparable y reciclable basado en reacciones Diels-Alder (DA)/retro-DA (WBPU-DA). Los resultados alentadores demuestran que WBPU-DA al R NCO/OH=1 puede ser usado como recubrimiento anticorrosivo de placas de acero.

El impacto ecológico de los recubrimientos de poliuretano al agua fabricados a partir de precursores verdes y renovables los hace especialmente deseables en el marco de los objetivos de desarrollo sostenible. Debido a su bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (COV), los poliuretanos acuosos (WBPU) a base de aceite vegetal se emplean actualmente de forma generalizada como recubrimientos en muchas industrias. Sin embargo, los poliuretanos acuosos utilizados como recubrimientos pueden resultar inevitablemente dañados durante su uso a largo plazo. En consecuencia, es crucial desarrollar recubrimientos de poliuretano acuosos con capacidad de autocuración que puedan curarse a sí mismos de los daños y proporcionar así materiales con una vida útil más larga [1]. En este trabajo presentamos un nuevo tipo de poliuretano al agua autorreparable a base de aceite de ricino que aborda estas cuestiones. Hemos creado con éxito varios poliuretanos acuosos reciclables, autorreparables y respetuosos con el medio ambiente basados en reacciones Diels-Alder (DA)/retro-DA (WBPU-DA).

Primeramente, para la síntesis del aducto Diels Alder se llevó a cabo en un reactor sin camisa inmerso en un baño termostático, donde sucedió la reacción de ciclo adición del Furfuril Alcohol y la Bismaleimida a 78 °C durante 10 h y la estructura química del aducto formado se confirmó mediante espectroscopia 1H NMR. La síntesis del poliuretano de base acuosa a partir del aceite de ricino (CO) se realizó siguiendo los siguientes pasos: Primeramente, el aceite de ricino y el diisocianato de isoforona (IPDI) se mezclaron en un reactor de tres cuellos con un agitador magnético (al menos 400rpm) durante 3 h a 78°C, bajo una atmósfera de nitrógeno. Después se introdujo el aducto Diels Alder en agitación continua durante 3 h más, en la tercera etapa se añadió el ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y se dejó reaccionar durante 2 h, además se utilizó acetona para disminuir la viscosidad durante la síntesis del WBPU. El último paso fue la adición de trietanolamina (TEA) a 30°C con una fuerte agitación durante 30 min, después el prepolímero se dispersó en agua con alta agitación durante 10 h, tal y como se muestra en la Figura 1. Las películas se obtuvieron tras secarlas teflón a temperatura ambiente por 24 h [1].

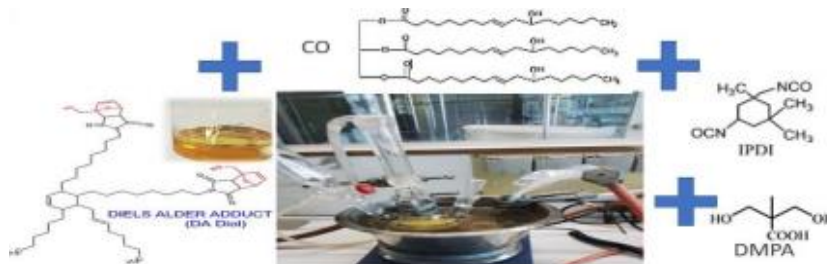


Figura 1: Síntesis del poliuretano acuoso a base de aceite de ricino (CO) con adición de un aducto de Diels-Alder (WBPU DA).

El porcentaje en peso para la emulsión de WBPU-DA fue del 23,6%; con un porcentaje de segmentos duros (HS) del 21,6%. A través de la técnica del FTIR se observaron nuevas bandas de absorción a 1769 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} que se asignaron al grupo carbonilo y al grupo ester del aducto DA [2].

Las películas presentaban la autocuración debido a la reacción de Diels Alder (DA/retro-DA2) llevada a cabo a 125°C por 15 min que después requerían una estabilización por 5 h a 60°C ; comprobado por un test de DSC, esta reacción se comprobó por la aparición y desaparición del pico a 800cm^{-1} característico del aducto DA. Además, las películas de WBPU-DA con un rendimiento mecánico excepcional muestran una excelente capacidad de autocuración debido al proceso de acoplamiento/desacoplamiento de las reacciones DA. El WBPU-DA en red también puede reciclarse simultáneamente mediante prensado en caliente y colado en solución. Los resultados positivos obtenidos nos permitieron vislumbrar la amplia gama de posibles aplicaciones de los WBPU-DA para recubrimientos autocurativos en general. Este trabajo se centró en la aplicación de este innovador material como recubrimiento para la protección anticorrosiva del acero.

Los resultados de la caracterización dinámico-mecánica del WBPU-DA nos muestra un pico referente a la temperatura de transición, el cual es debido al aducto Diels Alder a 110°C .

Las mediciones macro reológicas nos mostraron que la emulsión del WBPU-DA era un líquido viscoelástico, así que se pudieron aplicar a placas de acero por inmersión para después secarlas a temperatura ambiente. Para determinar la adherencia del revestimiento sobre las placas de acero (vírgenes, rayadas y curadas) se utilizó la prueba de cinta y cuchillo. Otra técnica, la prueba de niebla salina, se llevó a cabo siguiendo procedimientos estándar (como ASTM B117) para determinar la protección contra la corrosión mediante inspección visual.

Al igual que en el caso de las películas, se realizaron cortes en el revestimiento y, a continuación, se sometió al tratamiento térmico de autocuración. También se observó una notable protección contra la corrosión en las muestras que se colocaron en la cámara de niebla salina durante 7 días al 5% m/m de sal, así se observó un comportamiento protector sobre las placas como se observa en la Figura 2.



Figura 2. Las placas de acero sin y con el revestimiento, a la derecha se observa una notable protección contra la corrosión por WBPU-DA.

El revestimiento de WBPU-DA sobre la placa de acero permitió la difusión del agua, ya que es ligeramente hidrófila con un ángulo de contacto de 70° . después del tratamiento térmico de autocuración se aprecia un aumento de 20° , debido a la nueva conformación adoptada por el aducto.

Otra técnica utilizada para probar la protección contra la corrosión del acero fue la prueba de impedancia, donde nuestras muestras exhiben impedancias anticorrosivas [3], que como recubrimiento demuestra buenas propiedades autocurativas y adhesivas.

Agradecimientos: Los autores agradecen al departamento de Química de Polímeros y Ciencia de Polímeros (FYSC) de la Vrije Universiteit Brussel (VUB) en Bélgica y a la ANPCyT (PICT 2019-2677) en Argentina por su apoyo financiero a este trabajo de investigación.

Referencias

- [1] M. Beljaars, J. Heeres, A. Broekhuis, & F. Picchioni, Bio-Based Aromatic Polyesters Reversibly Crosslinked via the Diels-Alder Reaction. *Applied Sciences* (Suiza), 12, 2022.
- [2] Y. Fang, Y. Du, Y. Jiang, P. Pan, X. Cheng, & H. Wang, Películas de poliuretano a base de agua autocurables y reciclables impulsadas térmicamente basadas en la interacción covalente reversible. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(11), 14490-14500, 2018.
- [3] M. Salzano de Luna, Recent Trends in Waterborne and Bio-Based Polyurethane Coatings for Corrosion Protection. *Advanced Materials Interfaces*, 9, 2022.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO UTILIZANDO GLICEROL O SORBITOL COMO PLASTIFICANTES

L.B. Malbos*, M.L. Iglesias-Montes, I.T. Seoane, V.P. Cyras y L.B. Manfredi

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

* lucianamalbos@fi.mdp.edu.ar

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

El objetivo de este estudio es desarrollar y caracterizar películas biodegradables basadas en almidón termoplástico (TPS) para su potencial uso en envases descartables, con el fin de sustituir polímeros derivados de recursos fósiles y reducir el impacto ambiental. Se busca obtener películas de TPS mediante el método de "casting", utilizando los plastificantes naturales glicerol y sorbitol, y estudiar su efecto en las propiedades finales de los materiales.

Con el creciente interés en el cuidado del medio ambiente, la búsqueda de materiales con menor impacto que los derivados del petróleo se ha vuelto una prioridad. El almidón es un polímero natural abundante en la naturaleza que se ha identificado como una opción prometedora como material para envases biodegradables [1]. El almidón termoplástico (TPS) se obtiene mediante el calentamiento y la adición de plastificantes, procesándolo hasta destruir completamente su estructura cristalina: gelatinización. El agua y los polioles son opciones de plastificantes para el almidón debido a su fuerte interacción [2]. El empleo de diferentes agentes plastificantes podría potencialmente mejorar las propiedades mecánicas del material. Este estudio se centra en el uso de sorbitol y glicerol como plastificantes para el TPS, ambos aprobados por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA) como aditivos alimentarios. El desarrollo de este material es relevante debido a su potencial utilización en envases alimentarios de un solo uso, lo que contribuiría a reducir la contaminación ambiental.

La mezcla seca de almidón y plastificante se dispersó en 30 mL de agua destilada y se sometió a agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Posteriormente se elevó la temperatura hasta alcanzar los 90°C para que ocurra la gelatinización, manteniéndose bajo agitación y temperatura durante 15 minutos adicionales. A continuación, se agregaron 20 mL de agua destilada a la suspensión y se vertió sobre cápsulas de Petri. Las muestras se secaron en una estufa a 40°C durante 24 horas para obtener películas de TPS, TPS-g y TPS-s, cuya formulación se describe en la Tabla 1. Estas películas se almacenaron a temperatura ambiente y con una humedad controlada del 65% antes de ser ensayadas. Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), ensayos termogravimétricos (TGA), permeación al vapor de agua y ensayos mecánicos de tracción uniaxial.

Muestra	Almidón (%p/p)	Glicerol (%p/p)	Sorbitol (%p/p)
TPS	100	0	0
TPS-g	66,6	33,3	0
TPS-s	66,6	0	33,3

Tabla 1 – Composiciones en base seca de las muestras obtenidas

Mediante los difractogramas de DRX de las distintas muestras se determinó la cristalinidad relativa (X_c) de las películas, como el cociente entre el área cristalina y el área total. En la Tabla 2 se exhiben los resultados del ensayo. Los materiales plastificados TPS-g y TPS-s resultaron más cristalinos, seguramente debido a la retrogradación en presencia del polioliol, una vez obtenida la gelatinización completa del almidón.

	T _d (°C)	X _c (%)	WVP (g/s*m*Pa)*10 ¹¹
TPS	318	0.3	18
TPS-g	319	8.8	52
TPS-s	328	16.2	4

Tabla 2 – Propiedades estudiadas de las películas de TPS

Las propiedades de barrera se evaluaron mediante la medición de la permeación al vapor de agua (WVP). Se observó un aumento en la permeación cuando se añadió glicerol a la película (Tabla 2), mientras que la permeación disminuyó con la adición de sorbitol, en comparación con la película plastificada únicamente con agua. En general, el agregado de plastificantes de bajo peso molecular aumenta el espacio libre, lo que facilita la difusión del agua a través de las películas. Sin embargo, la fuerte interacción entre el almidón y el sorbitol podría aumentar la resistencia a la permeación de vapor.

La temperatura de máxima velocidad de degradación de los materiales (T_d) se determinó a partir de análisis de TGA (Tabla 2). Las curvas de derivada de pérdida de masa (DTGA) se presentan en la Figura 1, donde también se indica la T_d de cada formulación. Se observó que el TPS-s posee una mayor resistencia térmica en comparación al TPS, ya que mostró un mayor valor de T_d, mientras que el agregado del glicerol no produjo cambios significativos en la resistencia térmica del almidón termoplástico.

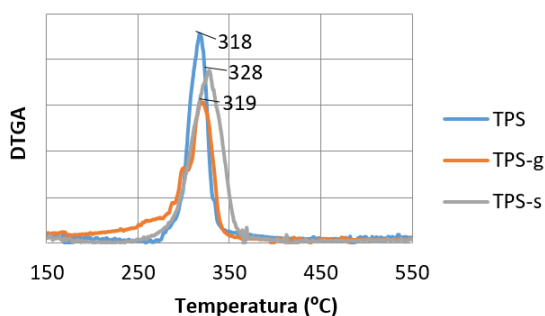


Figura 1- Derivada de la pérdida de masa de las muestras.

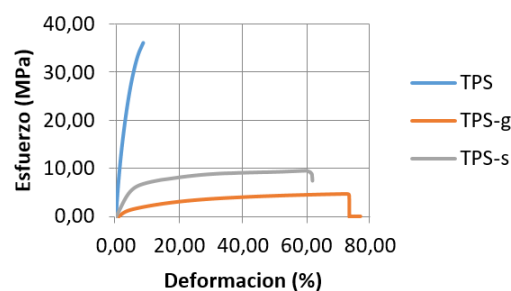


Figura 2- Curvas de tracción uniaxial de las muestras.

Se llevaron a cabo pruebas de tracción uniaxial para analizar las propiedades mecánicas de las muestras. La Figura 2 muestra que la adición de sorbitol o glicerol tiene un efecto significativo en la elongación a la rotura de las películas y en la reducción del esfuerzo máximo en tracción. Se observa que este efecto es más pronunciado en el caso de TPS-g, ya que este material tiene una menor cristalinidad (X_c) en comparación con el plastificado con sorbitol.

Como conclusión, se puede destacar que ambos aditivos actúan como plastificantes del almidón, pero la adición de sorbitol mejora la estabilidad térmica del material y aumenta el grado de cristalinidad, con respecto al glicerol. Esto es debido posiblemente a una mayor interacción del sorbitol con el almidón. Esto también resulta en un aumento de la resistencia a la permeación del vapor de agua, sin afectar negativamente las propiedades mecánicas del material.

Agradecimientos: Los autores agradecen el apoyo del CONICET, ANCyPT (PICT19-2677 y PICT21-0153) y la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Referencias

- [1] P. Gonzalez-Seligra, L. Guz, O. Ochoa-Yepes, S. Goyanes, L. Fama, Influence of extrusion process conditions on starch film morphology, *LWT - Food Science and Technology* 84, 2017, 520-528.
- [2] V. Volpe, G. De Feo, I. De Marco, R. Pantani, Use of sunflower seed fried oil as an ecofriendly plasticizer for starch and application of this thermoplastic starch as a filler for PLA, *Industrial Crops & Products* 122, 2018, 545-552.



CINÉTICA DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE MEZCLAS DE PLA/PHB COMPLETAMENTE BIODEGRADABLES Y DE BASE BIOLÓGICA

M.L. Iglesias-Montes*, D.A. D'Amico, L.B. Malbos, I.T. Seoane, L.B. Manfredi y V.P. Cyras

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*mliglesias@fi.mdp.edu.ar

Tópico: T2 Polímeros. **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

En este trabajo se ha investigado la cinética de degradación térmica de mezclas de poli(ácido láctico)/poli(3-hidroxibutirato) (PLA/PHB), con una relación másica de 70:30, mediante análisis termogravimétrico bajo atmósfera de nitrógeno a cuatro velocidades de calentamiento diferentes. Las curvas termogravimétricas han indicado procesos de degradación en dos etapas para las mezclas de los polímeros. Los parámetros cinéticos de degradación se estudiaron en el rango de temperatura de 30 a 550 CC utilizando los métodos isoconversionales Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Vyazovkin en condiciones no isotérmicas.

La preocupación actual por el medio ambiente a nivel mundial, ha incentivado fervientemente el desarrollo de materiales biodegradables y de base biológica que no impliquen el uso de componentes tóxicos en su fabricación. La preparación de mezclas poliméricas es una óptima estrategia para mejorar algunas propiedades de los polímeros biodegradables, y así poder considerarlos como una alternativa a los plásticos convencionales derivados del petróleo. En particular, los materiales basados en poli(3-hidroxibutirato) (PHB) y poli(ácido láctico) (PLA), dos poliésteres biodegradables, son una opción muy prometedora. A pesar de que existe considerable información disponible sobre investigaciones de mezclas de PLA/PHB, parámetros como la cinética de degradación térmica aún no se han estudiado de forma exhaustiva. En consecuencia, el objetivo de este trabajo fue estudiar, por medio de termogravimetría dinámica, la cinética de degradación térmica por los métodos isoconversionales de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [1] y Vyazovkin [2] de mezclas procesadas de PLA/PHB (70:30) plastificadas con un 15% de tributirín (TB) y compararla con la de los polímeros puros. Las proporciones correspondientes de PLA y PHB se mezclaron mecánicamente con el TB en un mezclador Haake a 185CC y 50 rpm durante 3 min. Las películas se moldearon en prensa hidráulica a 190CC y 5 MPa durante 3 min. El análisis termogravimétrico se realizó en un TG-50 Shimadzu, desde temperatura ambiente hasta 550CC bajo atmósfera de nitrógeno a varias velocidades de calentamiento: 5, 15, 30 y 50CC/min.

Se estudió la degradación térmica de los siguientes materiales: PLA, PLA/TB, PHB, PHB/TB, PLA/PHB y PLA/PHB/TB (Figura 1). Se observó un comportamiento de degradación en dos pasos para las mezclas de PLA/PHB, con un primer pico a temperaturas más bajas (307CC) asignado a la degradación térmica del PHB y un segundo pico de degradación a temperaturas más altas (381CC) atribuido a la degradación del PLA, de acuerdo con el comportamiento térmico individual de cada polímero; lo que sugiere inmiscibilidad o miscibilidad parcial entre PHB y PLA. Esto permite evaluar la cinética de degradación de las mezclas analizando los procesos de descomposición de PHB y PLA por separado tras realizar la deconvolución matemática de las curvas de DTG. Los dos picos deconvolucionados se designaron como D1 para PHB y D2 para PLA.

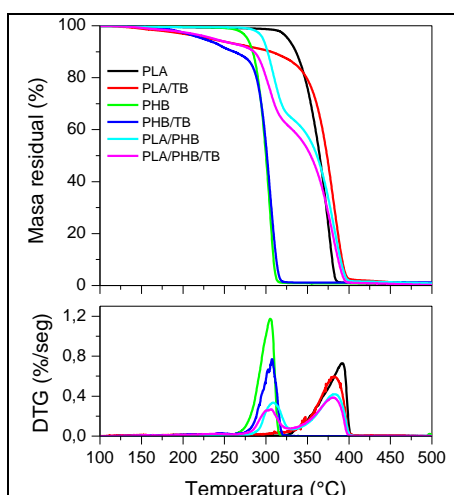


Figura 1: Termogramas TG (arriba) y DTG (abajo) a 15 CC/min para todos los materiales.

La energía de activación aparente (E_{α}) de las muestras se determinó utilizando los métodos KAS y Vyazovkin y los datos se resumen en la Tabla 1. La E_{α} media calculada para PHB fue de 95.2 y 86.9 kJ/mol utilizando KAS y Vyazovkin, respectivamente. A pesar de que los valores son bastante similares, se ha reportado que el método de Vyazovkin es más preciso que el de KAS porque utiliza integración numérica que es la técnica más adecuada para datos de TG [3]. Los valores de E_{α} media fueron mayores para las muestras de PLA, en concordancia con su mayor estabilidad térmica.

Material	KAS E_{α} (kJ/mol)		Vyazovkin E_{α} (kJ/mol)	
	D1	D2	D1	D2
PHB	95.2		86.9	
PHB/TB	96.0		95.0	
PLA		110.4		95.7
PLA/TB		122.0		129.6
PLA/PHB	123.8	173.3	117.7	151.5
PLA/PHB/TB	118.4	158.4	117.9	147.6

Tabla 1: Valores medios de energía de activación aparente obtenidos mediante los métodos isoconvensionales de KAS y Vyazovkin.

La Figura 2 muestra la variación de E_{α} con el grado de conversión (α) para los materiales antes mencionados usando el método de Vyazovkin. Los perfiles de energía de activación efectiva para las muestras se mantuvieron prácticamente constantes con el grado de conversión. La adición del 15% en peso de TB al PHB no modificó apreciablemente el valor promedio de energía de activación en PHB/TB. En el caso del PLA, la muestra plastificada (PLA/TB) mostró valores más alto que PLA para $\alpha > 0.2$. Ese aumento podría estar relacionado con la mejora de la movilidad de las cadenas y la distancia intermolecular de PLA inducida con la adición de TB. En cuanto a las mezclas, se observó que las E_{α} de los picos de PHB (D1) y PLA (D2) fueron más altas en las mezclas PLA/PHB y PLA/PHB/TB en comparación con las de los polímeros plastificados y puros sin mezclar.

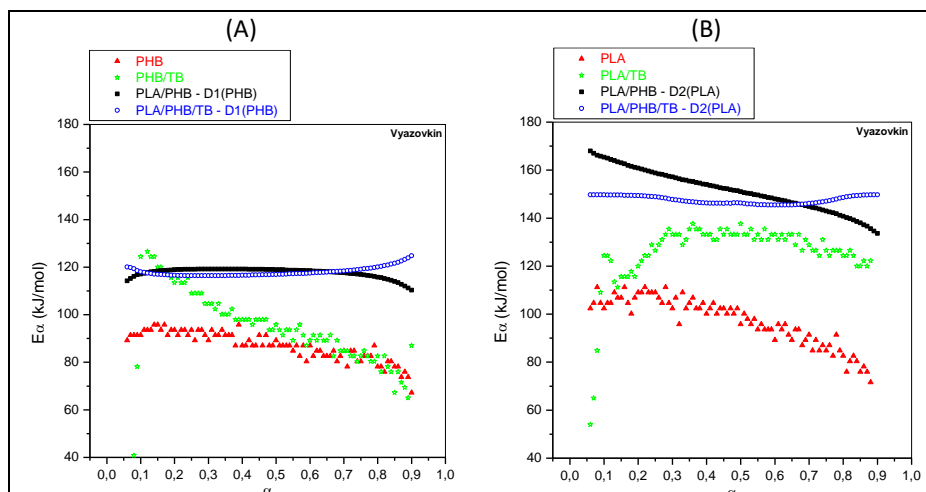


Figura 2: Energía de activación aparente en función del grado de conversión para la degradación no isotérmica aplicando método de Vyazovkin para: **(A)** fase PHB y **(B)** fase PLA, de todos los materiales.

En conclusión, el PLA resultó más estable térmicamente que el PHB, mostrando ambos una sola etapa de degradación. Las temperaturas de máxima velocidad de degradación de los polímeros puros no se vieron modificadas con la adición de plastificante ni con el mezclado. Los resultados de TGA de las mezclas sugieren inmiscibilidad o miscibilidad parcial entre PHB y PLA debido a la aparición de dos picos atribuidos a cada polímero. Los valores promedio de las energías de activación de los picos de PHB y PLA fueron mayores en las mezclas PLA/PHB y PLA/PHB/TB que en los polímeros puros y plastificados.

Agradecimientos: Los autores agradecen el apoyo del CONICET, ANCyPT (PICT19-2677 y PICT21-0153) y la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Referencias

- [1] T. Akahira, T. Sunose, Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials, Res. Rep. Chiba. Inst. Technol., 16, 1971, 22–31.
- [2] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers, Macromol. Rapid. Commun., 27, 2006, 1515–1532.
- [3] L. Asaro, D.A. D'Amico, V.A. Alvarez, E.S. Rodriguez, L.B. Manfredi, Impact of different nanoparticles on the thermal degradation kinetics of phenolic resin nanocomposites, J. Therm. Anal. Calorim., 128, 2017, 1463–1478.

Cerámicos, Refractarios y Vidrios



OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN CERÁMICOS MAGNÉTICOS PERTENECIENTES AL SISTEMA $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$

E. Nishi⁽¹⁾, M. Castro⁽¹⁾ y J. Camargo*⁽¹⁾

(1) Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Av. Colon 10850, 7600, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): jcamargo@fi.mdp.edu.ar

Tópico: T3 Cerámicos, refractarios y vidrios. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

En el presente trabajo se estudió la influencia de diferentes tratamientos térmicos (calcinación y sinterizado), sobre las fases obtenidas, la microestructura y las propiedades dieléctricas y magnéticas, de una ferrita de níquel-zinc. A partir de los resultados alcanzados se determinó que, para la metodología de síntesis empleada, las muestras calcinadas a 1050CCy, posteriormente, sinterizadas a 1400CC desarrollaron las mejores propiedades.

Las ferritas de espinela policristalinas son ampliamente utilizadas en muchos dispositivos electrónicos debido a su alta resistividad eléctrica, estabilidad química, dureza mecánica y costo razonable. Estas ferritas son utilizadas para prevenir y eliminar interferencias de radiofrecuencia en sistemas de audio [1,2]. En ellas, el tamaño de las partículas juega un papel crítico para controlar las propiedades magnéticas de este tipo de materiales. En particular, cuando las partículas son demasiado pequeñas su ordenamiento magnético se ve afectado por la energía térmica y puede llevar a un estado superparamagnético. En consecuencia, tanto las rutas de síntesis como de procesamiento empleadas, pueden afectar las propiedades finales de las ferritas. Entre las vías de síntesis, el método de reacción en estado sólido con activación mecanoquímica es una técnica muy estudiada, económica y fácilmente escalable para la producción industrial [3]. En el caso particular de las ferritas de Ni-Zn ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), las propiedades magnéticas también dependen del contenido de Ni, donde la composición $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alcanza las mejores propiedades magnéticas para absorción de microondas debido a su alto valor de magnetización de saturación [4]. En base a los antecedentes presentados, este estudio se enfoca en la optimización de los tratamientos térmicos requeridos para obtener cerámicos del sistema $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con propiedades magnéticas.

En el diseño experimental, los reactivos acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$), acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) y hematita (Fe_2O_3) fueron activados mecanoquímicamente en medio alcohólico durante 3 horas un molino planetario en una relación 1g por bola. A partir de tratamientos de calcinación a distintas temperaturas durante 2 h (Figura 1.a), se pudo determinar la dependencia de las fases estabilizadas con la temperatura seleccionada. Las muestras calcinadas a temperaturas inferiores a 1050CCcontuvieron tanto la fase ferrita como restos de las fases hematita y óxido de zinc, mientras que las muestras tratadas a 1150CC presentaron la fase ferrita y un apreciable contenido de óxido de zinc. En consecuencia, se estableció la temperatura de 1050CC para el tratamiento de calcinación, dado que permite la formación mayoritaria de fase ferrita y minimiza el contenido de fases secundarias en el polvo calcinado. El material resultante fue molido durante 1,5 h, prensado en forma uniaxial y sinterizado a temperaturas que variaron entre 1350CC y 1450CC por 2h. Las muestras fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se realizaron mediciones de densidad, sobre las muestras sinterizadas, mediante el método de Arquímedes. Se pintaron electrodos de plata sobre las caras plano-paralelas y se determinaron las propiedades dieléctricas a temperaturas entre 25 y 500CC. Además, se determinó la histéresis magnética de las muestras a temperatura ambiente.

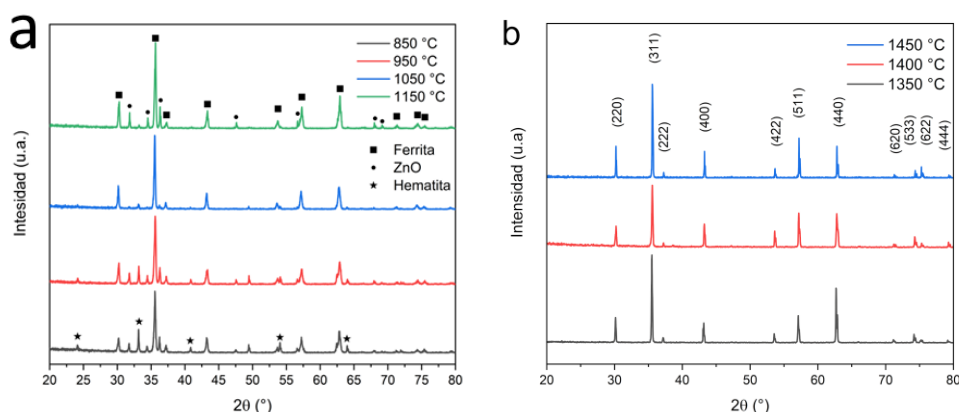


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los polvos de calcinados (a) y de las muestras sinterizadas (b) a diferentes temperaturas.

Temperatura [CC]	1350	1400	1450
Densidad [g/cm ³]	4,7 ± 0,2	4,68 ± 0,07	4,61 ± 0,09
Grado de densificación	88% ± 4%	87,7% ± 1,4%	86,5% ± 1,7%

Tabla 1. Densidad y grado de densificación de las muestras sinterizadas entre 1350 y 1450 CC.

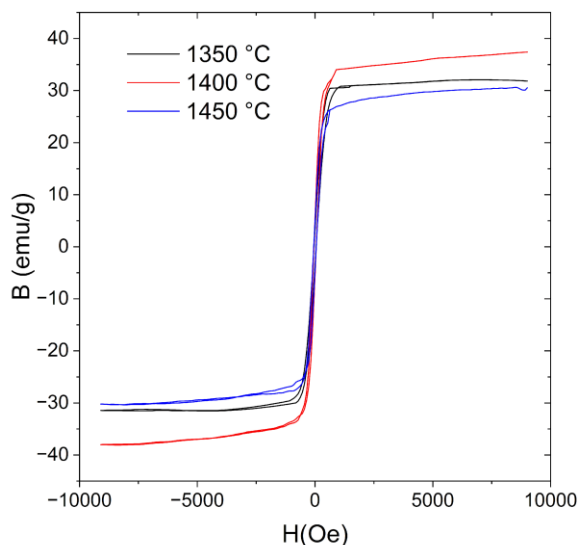


Figura 2. Histéresis magnética de las muestras sinterizadas entre 1350 y 1450 CC

En base a la información obtenida a partir de las propiedades dieléctricas y debido a la disminución del grado de densificación de las muestras sinterizadas a mayor temperatura (Tabla 1), se plantea la posibilidad de la existencia de una fase secundaria. Si bien mediante análisis de DRX (Figura 1.b) y espectroscopía Raman no se han podido detectar nuevas fases, mediante la evaluación a través de microscopía electrónica de barrido se identificaron cambios microestructurales que permiten explicar las modificaciones observadas en las propiedades. Finalmente, en la Figura 2 se presentan las correspondientes mediciones de las propiedades magnéticas para completar la evaluación de las muestras. En la figura se observa una fuerte dependencia de la magnetización, tanto de saturación como remanente, con la temperatura de sinterización utilizada. A partir de estas medidas se determinó 1400 CC como la mejor temperatura para optimizar las propiedades magnéticas del material. En esta temperatura de sinterización la conjunción entre la fase estabilizada, la microestructura y el grado de densificación del material permiten alcanzar las mejores propiedades magnéticas.

Referencias

- [1] A. K. M. Akther Hossain, M. Seki, T. Kawai, and H. Tabata, Colossal magnetoresistance in spinel type $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$, *J. Appl. Phys.* 96, 2004, 1273–1275.
- [2] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, 2005, Cambridge University Press.
- [3] S. Zhu, K. Huang, J. Ni, X. Kan, Q. Lv, Y. Cheng, S. Feng, and X. Liu, Magnetic and microwave absorption properties of $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ / $SrFe_{12}O_{19}$ composites, *Mater. Chem. Phys.* 288, 2022, 126398.
- [4] S. Guo, H. Guan, Y. Li, Y. Bao, D. Lei, T. Zhao, B. Zhong, Z. Li, Dual-loss $Ti_3C_2T_x$ MXene/ $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ heterogeneous nanocomposites for highly efficient electromagnetic wave absorption, *J. Alloys Compd.* 887, 2021, 161298.

ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA DINÁMICA DE OXIGENACIÓN DEL SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x+6}$ A TEMPERATURA CONSTANTE

A. Páez^{*(1)}, R. F. Luccas⁽²⁾

(1) Departamento de Física, Universidad Nacional de Rosario, Facultad Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Avenida Pellegrini 250, Rosario, Santa Fe, Argentina.

(2) Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR, Bv. 27 de Febrero 210bis, S2000EZF Rosario, Santa Fe, Argentina

*Correo Electrónico: ayelennpaez@gmail.com

Tópico: T3 Cerámicos, refractarios y vidrios. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Se estudió la influencia del flujo de O_2 en la dinámica de oxigenación del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x+6}$ (YBCO). Se trabajó con muestras de polvo de YBCO en una balanza termogravimétrica a temperatura constante. Experimentos a 350 CCy a 690 CC sugieren una absorción de oxígeno que consta de dos procesos exotérmicos que se dan en menor tiempo a mayor temperatura y cuya cinética puede ser controlada mediante el flujo de gas O_2 involucrado en el proceso de oxigenación del material.

La superconductividad es una propiedad de los materiales que ha revolucionado el campo de aplicación de los mismos, sobre todo en materia de electricidad y transporte eléctrico. Los primeros materiales superconductores descubiertos fueron metales puros, con temperaturas críticas de transición al estado superconductor cercanas a la del helio líquido (4,2 K). En 1986, Bednorz y Müller [1] encontraron que un óxido cerámico de la familia Ba-La-Cu-O es superconductor a 30 K dando lugar a la familia de superconductores denominada "cupratos"; es decir, con presencia de planos Cu-O en su estructura cristalina. En particular, en 1987 Chu. et al. [2] encontraron que un compuesto de la familia Y-Ba-Cu-O presenta estado superconductor por encima de la temperatura del nitrógeno líquido (~ 92 K). La estequiometría de la fase superconductora con mejores propiedades de esta familia es $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x+6}$ (YBCO), cuyos planos Cu-O están siempre perpendiculares al eje c de la celda unidad y sus propiedades superconductoras dependen fuertemente del grado de oxigenación del mismo; donde $x \in [0, 1]$. Con $x = 0$, se presenta con estructura tetragonal y el cerámico se comporta como un aislante. Con $x = 1$ se comporta como superconductor y se presenta en una estructura ortorrómbica, donde los átomos de oxígeno agregados se ubican en la base de la celda unidad entre dos átomos de Cu en la dirección b. Se forman entonces cadenas de Cu-O, las cuales tienen un rol crucial en la circulación de corriente eléctrica sin resistencia. Cuando una muestra de YBCO es tal que $x = 0$, decimos que está "desoxigenada". Los procesos de crecimiento de estas muestras implican altas temperaturas en atmósferas inertes (mayores a 600 CC sin presencia de O_2) por lo que las muestras obtenidas no suelen encontrarse en fase superconductora ($x = 0$). Se vuelve necesario optimizar así el proceso de oxigenación de muestras de YBCO. Para obtener muestras oxigenadas en procesos que sean escalables a la industria de cables superconductores se realiza una oxigenación a temperatura constante cuya duración es determinada por: el coeficiente de difusión, la microestructura y la historia térmica del material.

En trabajos anteriores [3] se determinó que tener muestras de polvo de YBCO mejora la difusión de O_2 en relación a muestras policristalinas. Además, se conoce que la presencia de gases inertes como el nitrógeno aumenta el coeficiente de difusión [3]. Estos estudios tienen en consideración la presión parcial de los gases presentes en el proceso de oxigenación [3-4], sin embargo, no se ha analizado la influencia del flujo de gases sobre la velocidad y calidad de oxigenación final de la muestra. Trabajando con una balanza termogravimétrica se puede además medir la variación de temperatura de manera diferencial entre la muestra a estudiar y una referencia inerte al proceso de oxigenación (DTA del inglés Differential Thermal Analysis). Las anomalías en esta curva pueden ser asociadas a procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra durante su oxigenación dependiendo de su signo. Para la oxigenación del YBCO se espera un solo pico en esta señal debido al proceso exotérmico de absorción de oxígeno. Sin embargo, en el trabajo de L. Gallo [5], se detectaron no uno sino dos picos para procesos de oxigenación a temperaturas bajas (~ 350 CC) lo que sugiere que se dan dos procesos exotérmicos distintos, asociando el segundo pico a la transición de fase tetragonal a ortorrómbica de la estructura cristalina. Estos picos se ven separados a bajas temperaturas y se van acercando temporalmente a medida que aumenta la temperatura de oxigenación. Para la oxigenación a 395 CC el segundo pico ya no es perceptible, lo que sugiere que el segundo proceso exotérmico se da con una diferencia temporal menor a la resolución de

los equipos utilizados. En este trabajo se analiza cómo el variar el flujo de los gases sobre la muestra durante el proceso de oxigenación afecta la presencia de estos picos.

Se utilizó una balanza termogravimétrica diferencial Shimadzu DTG 60. Este equipo permite variar la temperatura dentro de la cámara y establecer atmósferas de distintos gases. Con un flujómetro doble se manejó la entrada de gases por dos canales. El canal denominado “dry”, dedicado exclusivamente al paso de nitrógeno, permitió homogeneizar la atmósfera de toda la cámara. El canal denominado “purge”, que trabaja con N_2 y O_2 , permitió controlar la atmósfera efectiva en el entorno de la muestra. En este experimento el purge fue utilizado con nitrógeno para desoxigenar las muestras y con oxígeno para los procesos de oxigenación. Los resultados de un proceso típico incluyen la temperatura de la cámara en CC, resultados de DTA en μV y la masa diferencial de la muestra de interés en mg; todo en función del tiempo.

Todas las muestras estudiadas fueron previamente desoxigenadas in situ llevándolas a una temperatura de 900 CC durante 30 min en atmósfera de N_2 . Luego de llevarlas nuevamente a temperatura ambiente se inició la rampa de oxigenación. En atmósfera de N_2 se llevaron las muestras a la temperatura de oxigenación respectiva para cada experimento, se dejó estabilizar la temperatura durante un período típico de 60 min para finalmente llenar de O_2 la atmósfera de la muestra. Esto se realizó a través del purge. Iniciado este proceso se observó un aumento en los valores de la masa de YBCO, indicando absorción de O_2 . A su vez, el DTA presentó un pico abrupto, indicando la naturaleza exotérmica de dicho proceso.

En los procesos de oxigenación a 350 CC para el dry en 100 ml/min y el purge en 50 ml/min se observó el doble pico en la señal de DTA. Al disminuir el valor del flujo del purge, este comportamiento se observó extendido en el tiempo.

En los procesos de oxigenación a 690 CC para el dry de 100 ml/min y el purge en 50 ml/min se observó un único pico en la señal de DTA (figura 1). Mientras que al disminuir el flujo en el purge a 20 ml/min se pudo distinguir el segundo pico en la señal de DTA al igual que como es observado en bibliografía para temperaturas inferiores a los 395 CC[5] (figura 2).

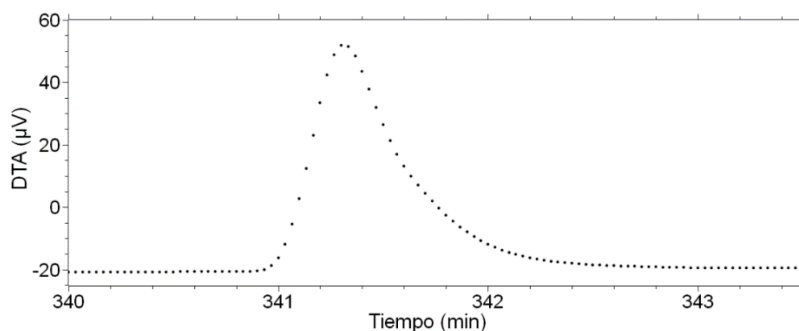


Figura 1: Valor de temperatura diferencial para una muestra de YBCO durante el proceso de oxigenación a temperatura constante de 690 CC en relación a una muestra inerte a dicho proceso, para un flujo de O_2 en el canal de purge de 50 ml/min. No se observa un doble pico como es de esperar en este tipo de procesos para este material.

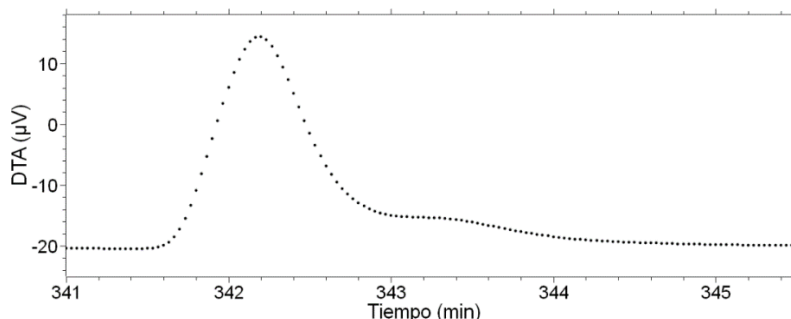


Figura 2: Valor de temperatura diferencial para una muestra de YBCO durante el proceso de oxigenación a temperatura constante de 690 CC en relación a una muestra inerte a dicho proceso, para un flujo de O_2 en el canal de purge de 20 ml/min. El doble pico se hace visible al disminuir el flujo de oxígeno en el proceso de oxigenación.

Estos resultados sugieren que la absorción del oxígeno en el YBCO consta de dos procesos exotérmicos que se dan en menor tiempo a mayor temperatura y cuya cinética depende del flujo de gases en las inmediaciones del material. Se espera a futuro corroborar mediante rayos X que efectivamente el segundo mecanismo observado corresponde al cambio de fase de tetragonal a ortorrómbica que sufre el material.

Referencias

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Possible high- T_c superconductivity in Ba-La-Cu-O system, *Z. Phys. B* 64, 1986, 189-93.
- [2] C.W. Chu, et al., Superconductivity above 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{8+\delta}$, *Nature* 365, 1993, 323.
- [3] M.D. Vázquez-Navarro, A. Kuršumovic, J. E. Evetts, Study and modelling of oxygen diffusion $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ under isothermal conditions, *Supercond. Sci. Technol.* 12, 1999, 1117-1122.
- [4] A. Harabor, et al., Orthorhombic YBCO-123 ceramic oxide superconductor: Structural, resistive and thermal properties, *Ceramic International* 45, 2018, 2899.
- [5] L. Gallo, Estudio de la oxigenación isotérmica del cerámico superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, Trabajo Final de Grado, Licenciatura en Física, 2022, Universidad Nacional de Rosario, Santa fe, Argentina.

Materiales Compuestos





REVALORIZACION DE RESIDUOS DE CUERO EN TABLEROS DE PARTICULAS



S. Aigner^{*(1)}, F. García^(1,2), A. Bacigalupe^(1,3), M. Escobar^(1,3), A. Bonfranceschi Barros⁽⁴⁾, M. Mansilla⁽³⁾

- (1) Departamento de Materiales Compuestos, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.
- (2) Instituto de Calidad Industrial (INCALIN), Universidad de San Martín (UNSAM), Buenos Aires, Argentina.
- (3) INTI, CONICET, Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.
- (4) Departamento de Tecnología de la producción del Cuero y Calzado, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Camino Centenario e/505 y 508. M. B. Gonnet, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: saigner@inti.gob.ar

Tópico: T4 Materiales compuestos. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Se evalúa la revalorización de los residuos de cuero curtido al cromo al incorporarlos como carga en la fabricación de tableros de partículas de madera. Se elaboraron tres paneles: uno de referencia sin cuero y otros dos con 10% y 20% de cuero molido. Posteriormente, se realizaron ensayos físicos para caracterizar los tableros y analizar sus propiedades. Este enfoque busca aprovechar los residuos de cuero de manera sostenible y examinar su impacto en las cualidades de los tableros de partículas de madera. Los resultados ayudarán a establecer la viabilidad de esta reutilización.

Las empresas que confeccionan calzados generan habitualmente una cantidad de residuo sólido que puede llegar a representar hasta un 30% de su producción de calzado (en peso). La mayoría de este material está constituido por recortes de cuero “curtido al cromo”, los cuales se disponen como residuo y no son revalorados. Si bien el cromo contenido en el cuero se encuentra normalmente en su estado trivalente (poco soluble y de baja toxicidad), existe un peligro potencial si el residuo entrara en contacto con el suelo bajo ciertas condiciones ambientales que podría convertirlo a su estado hexavalente (más soluble y altamente tóxico) [1-3]. En este sentido, se evaluó la posibilidad de revalorizar al residuo de cuero utilizándolo como reemplazo de madera en la fabricación de tableros de partículas. El residuo utilizado fue procesado y molido hasta un diámetro de tamiz de mallado de 4 mm.

Se elaboraron tableros utilizando como adhesivo urea-formaldehído con las siguientes proporciones de madera/cuero: 100/0, 90/10 y 80/20 (Figura 1). El procedimiento incluye, como primer paso, la obtención de astillas de madera a través del procesamiento de listones de *Eucalyptus saligna* por una chipeadora y, posteriormente, un molino de martillos. Luego, se procede al mezclado de componentes (partículas de madera y cuero molido) y el adhesivo se dispersa sobre la mezcla en una relación de 12 g por 100 g de mezcla. Posteriormente, se realiza un pre-prensado de la mezcla en moldes de aproximadamente 40 cm x 40 cm aplicando una carga de 100 kgf/cm² durante 1 minuto. La última etapa del proceso consiste en el curado de la resina a 160 CCa través del prensado con platos calientes a 100 kgf/cm². Luego del curado, la presión desciende de manera escalonada para evitar la explosión del tablero.



Figura 1. Tableros de partículas fabricados con residuos de cuero en su composición. A) 100/0; B) 90/10 y C) 80/20.

Se caracterizaron los tableros a través de propiedades mecánicas y de resistencia al agua. De cada tablero se cortaron 6 probetas de 271 mm x 76 mm x 9 mm para realizar ensayo de flexión estática en 3 puntos (Figura 2A) y 5 probetas de 50 mm x 50 mm x 9 mm para el ensayo de tracción perpendicular a las

caras (Figura 2B). Las mediciones fueron realizadas en una máquina de ensayos universal INSTRON 5982, siguiendo la norma ASTM D1037-12 [4]. Del ensayo de flexión estática en 3 puntos se obtuvieron los valores de módulo de elasticidad (MOE, Modulus of Elasticity) y módulo de ruptura (MOR, Modulus of Rupture). Del ensayo de tracción perpendicular a las caras se obtuvo la cohesión interna (IB, Internal Bonding). En lo que respecta a los ensayos de resistencia al agua, se determinaron el hinchamiento (TS, Thickness swelling) y la absorción (WA, Water Absorption) sobre 5 piezas, estimándolos como el cociente entre la variación (a 2 y 24 h) y el valor inicial, en mediciones de espesor y de masa, respectivamente. En todos los casos la incerteza reportada corresponde a la desviación estándar.

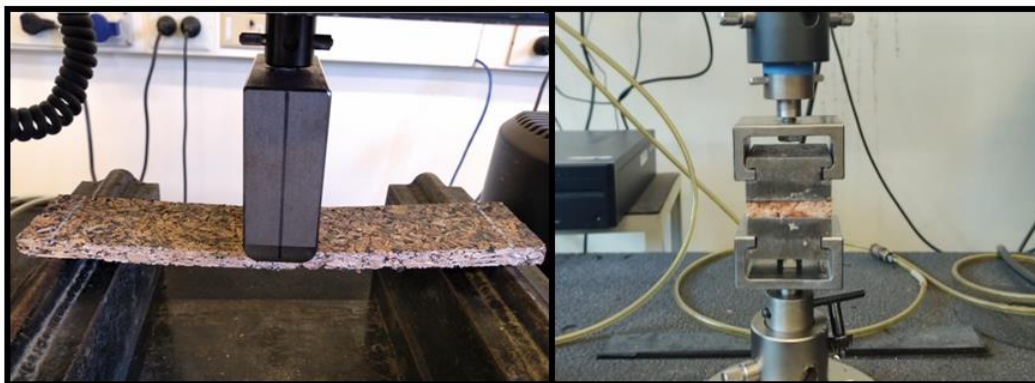


Figura 2. Ensayos mecánicos de los tableros de partículas. Flexión a tres puntos (izq.); Tracción perpendicular (der.).

En la Tabla 1 se plasman los resultados obtenidos de densidad y propiedades mecánicas. El ensayo de flexión en 3 puntos indica que no hay variaciones significativas en los valores de MOR mientras que los de MOE muestran una leve disminución a mayor cantidad de cuero molido en el tablero. Este comportamiento está en concordancia con los resultados presentados por otros autores que han estudiado temáticas similares [5,6]. A fines comparativos, se puede observar que un reemplazo del 10 % de madera convencional por residuos de cuero no afecta a las propiedades mecánicas más relevantes de los tableros de partículas.

Muestra	Densidad [kg/m ³]	MOR [MPa]	MOE [MPa]	IB [MPa]
100/0	693 ± 43	8,06 ± 1,89	1679 ± 190	1,22 ± 0,27
90/10	695 ± 25	8,0 ± 0,9	1301 ± 167	0,46 ± 0,14
80/20	694 ± 33	7,0 ± 1,9	1161 ± 207	0,73 ± 0,16

Tabla 1: Densidad y propiedades mecánicas.

Al evaluar la resistencia al agua de los tableros, ver Tabla 2, se observó que la incorporación de cuero generó un pequeño aumento de la absorción de agua a las 2 horas. Sin embargo, luego de 24 horas los paneles no presentan diferencias significativas en el WA. Respecto al comportamiento frente al hinchamiento, los tableros con cuero en su composición presentaron mejor estabilidad dimensional, con una reducción del TS de alrededor del 25 %. Este comportamiento puede estar dado por el carácter hidrofóbico de las partículas de cuero. Por lo tanto, la incorporación de un residuo industrial, económico y con alto impacto ambiental puede llegar a tener un efecto beneficioso en una propiedad clave de los tableros de partículas.

Muestra	WA [%]		TS [%]	
	2 h	24 h	2 h	24 h
100/0	25,13 ± 4,15	56,38 ± 5,87	10,96 ± 1,26	20,68 ± 0,11
90/10	36,12 ± 11,58	60,59 ± 11,97	9,93 ± 1,33	15,88 ± 1,51
80/20	44,61 ± 8,34	60,96 ± 9,86	9,47 ± 1,18	14,13 ± 2,02

Tabla 2: Absorción de agua e hinchamiento.

Referencias

- [1] ED. Burton, G. Choppala, N. Karimian, K. Hockmann, SG. Johnston, Chromium (VI) formation via heating of Cr (III)-Fe (III)-(oxy) hydroxides: A pathway for fire-induced soil pollution, *Chemosphere* 222, 2019, 440-444.
- [2] R. Dai, C. Yu, J. Liu, Y. Lan, B. Deng, Photo-Oxidation of Cr(III)-Citrate Complexes Forms Harmful Cr(VI), *Environmental Science & Technology* 44, 2010, 6959–6964.
- [3] E. Galán, A. Romero, Contaminación de Suelos por Metales Pesados, *Macla* 10, 2008, 48-60.
- [4] ASTM D1037-12(2020) Standard Test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base Fiber and Particle Panel Materials.
- [5] T. Kibet, D.R. Tuigong, O. Maube, J.I. Mwasiagi. Mechanical properties of particleboard made from leather shavings and waste papers, *Cogent Engineering* 9, 2022.
- [6] R. Cardoso de Oliveira, R.A. Bispo, M.F. Trevisan, C.G. Gilio, F.R. Rodrigues, S.A. Mello da Silva, Influence of Leather Fiber on Modulus of Elasticity in Bending Test and of Bend Strength on Particleboards, *Materials Research* 24, 2021.

EVALUACIÓN DE MATERIALES CON SHEAROGRAFÍA DIGITAL COMO MÉTODO DE ENSAYO NO DESTRUCTIVO

I. Funes⁽¹⁾, **C. R. Romero**⁽¹⁾, **M. F. Ruiz Gale**⁽¹⁾, **H. Sosa**⁽¹⁾

(1) División de Investigación Aplicada en Métodos de Ensayo No Destructivo - IAMEND, Comisión Nacional de Energía Atómica - CNEA, Av. Gral. Paz 1499, Villa Maipú, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): isaacmaximilianofunes@cnea.gob.ar

Tópico: T4. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

El método óptico interferométrico Shearografía Digital es una técnica de evaluación no destructiva que permite evaluar diversos materiales y componentes. Este método es capaz de detectar y localizar defectos superficiales y subsuperficiales en áreas relativamente grandes en tiempo real. En este trabajo se presentan varios ensayos utilizando muestras de materiales utilizados en la industria espacial y naval. Se examinaron tanto defectos evidentes a simple vista como aquellos que solo pudieron ser evidenciados con la utilización de un shearógrafo.

Los Ensayos No Destructivos (END) han contribuido significativamente a la mejora de las industrias al permitir la detección de defectos en diversos materiales y componentes. Uno de estos métodos, que pertenece al campo de la óptica, es la Shearografía Digital. Éste es un método interferométrico que mide gradientes de deformación fuera del plano. En la actualidad, la Shearografía Digital es ampliamente aceptada como un método de ensayo no destructivo debido a que es un método sin contacto y de campo completo. Esto permite evaluar materiales compuestos y metálicos, determinar distribuciones de esfuerzos, medir esfuerzos residuales y realizar análisis de vibraciones en tiempo real. Emplea luz láser para iluminar el objeto de estudio, por lo que su sensibilidad está en el orden de magnitud de la longitud de onda de dicho láser. Basa su funcionamiento en la comparación de dos estados, uno inicial y otro final en donde se somete al objeto de estudio a ciertas condiciones controlables, como la aplicación de presión, fuerza o temperatura. Restando y procesando estos dos estados, se obtiene un interferograma que consiste en una imagen con franjas claras y oscuras que contienen información de la fase. Al procesar el interferograma es posible calcular la fase, que se encuentra envuelta entre valores $-\pi$ y π , y encontrar la fase desenvuelta. Las deformaciones ponen en evidencia posibles defectos como delaminaciones, golpes, fracturas, despegues, entre otros. Una de las ventajas del método es que es poco susceptible a las vibraciones, y éste es uno de los motivos por los cuales sobresale frente a otras técnicas interferométricas.

En el presente trabajo se exponen evaluaciones realizadas sobre diversas probetas. Por una parte, se incluyen paneles sándwich, utilizados para la fabricación de satélites, y por otro, muestras de materiales de fibra de carbono, fibra de vidrio y espuma enchapada las cuales forman parte de la estructura de barcos.

Se utilizó para realizar las pruebas el shearógrafo comercial modelo LTI-2100 de la firma Laser Technologies Inc. Este equipo posee dos lámparas halógenas de 1000 Watts cada una en visible e infrarrojo para producir variaciones térmicas en la muestra. Además, cuenta con una interfaz gráfica con la cual se pueden controlar distintos parámetros experimentales y obtener en tiempo real el interferograma que permite visualizar defectos superficiales y subsuperficiales.

A continuación, se presentan algunos resultados tras la aplicación del método en materiales compuestos. Cada muestra fue analizada de manera frontal, ajustando los parámetros de prueba hasta identificar la presencia de posibles defectos. En cada figura se muestra el panel a la izquierda y su interferograma de fase desenvuelta a la derecha. En la Figura 1a se presenta un panel "sándwich" con cuatro perforaciones conocidas, dos de las cuales son visibles y atraviesan todo el panel.

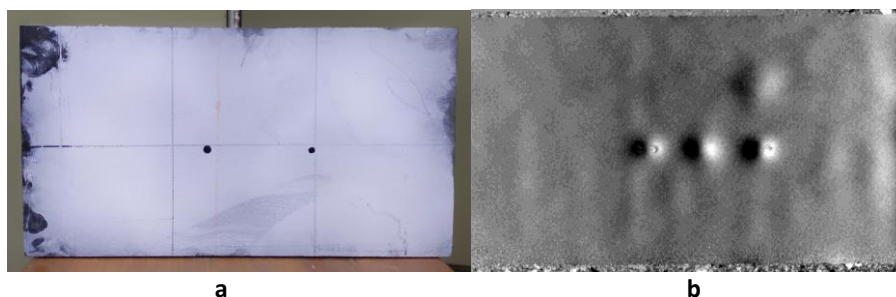


Figura 1: Panel “sándwich” con defectos conocidos y su interferograma.

Como se observa en el interferograma de la Figura 1b, se identifican los defectos que se correlacionan con los dos orificios visibles, y aparecen otras dos indicaciones más. Éstas son las correspondientes a los dos defectos subsuperficiales que se pueden ver desde la cara posterior solamente: son dos orificios de distintos diámetros que no atraviesan completamente el material.

En la Figura 2a se presenta otro panel “sandwich” pero esta vez sin conocimiento previo sobre la ubicación de sus defectos. Tras la medición, aparecen defectos superficiales que no se pueden ver a simple vista, los mismos se aprecian Figura 2b. Éstos efectos se deben a posibles despegues de la placa o a golpes.

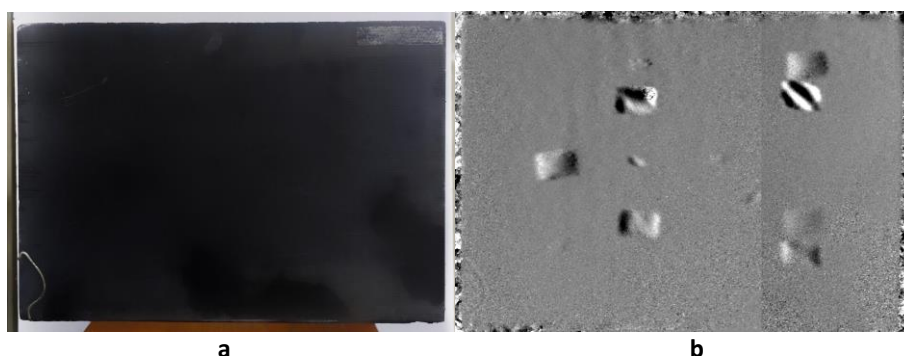


Figura 2: Panel “sándwich” con defectos desconocidos y su interferograma.

Por último, en la Figura 3a se presenta una muestra de un piso de barco compuesto principalmente de fibra de vidrio y enchapado. Al igual que en el panel anterior, no se conocen ni se observan defectos a simple vista.

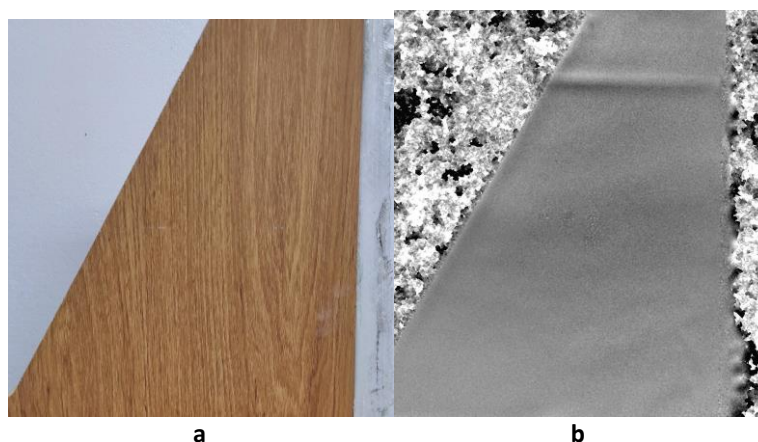


Figura 3: Panel piso de barco con su interferograma.

Tras realizar la medición sobre el material, se observó en el interferograma una discontinuidad o alteración lineal en una zona específica, Figura 3b. Al examinar visualmente en detalle el borde del panel,

se identifica que posiblemente se trate de una resina la que atraviesa horizontalmente el panel de un lado al otro.

A modo de conclusión, para este trabajo se ha profundizado sobre las capacidades, modo de operación del shearógrafo a través de la práctica y la interacción directa, permitiendo familiarizarse con los procedimientos para obtener resultados adecuados. Se ha corroborado la detección de defectos superficiales y subsuperficiales en materiales compuestos. Además, se destaca la importancia de la detección de defectos en la fabricación de los materiales.

Se reconocen ciertas limitaciones relacionadas con el alcance del equipo y el tipo de superficies que se analizan, especialmente aquellas que son pequeñas, curvas o muy reflectantes. Asimismo, se ha notado que, si el defecto sigue la dirección del shear utilizado, puede pasar desapercibido.

Para futuras investigaciones, se recomienda contrastar los defectos hallados en los materiales estudiados con otras técnicas de medición o bien contar con materiales que hayan sido estudiados previamente.

Referencias

[1] R. Sirohi. Shearography and its applications, a chronological review. *Light: Advanced Manufacturing*, 2021, 2-35.



MICOARQUITECTURA: AVANCES EN LA CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE RESIDUOS ORGÁNICOS AGLOMERADOS CON HONGOS

N. Fernandez^{*(1,2)}, **R. Gaggino**⁽¹⁾, **J. Kreiker**⁽¹⁾, **L. Peisino**⁽¹⁾ y **M. Positieri**⁽²⁾

(1) Centro Experimental de la Vivienda Económica, CEVE-CONICET, AVE, Igualdad 3585 CP:5003, Córdoba, Argentina

(2) Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): nfernandez@ceve.org.ar

Tópico: T4 Materiales compuestos. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado)

El agotamiento de recursos fósiles y la creciente contaminación, impulsan el desarrollo de materiales sostenibles. La industria de la construcción tradicional produce un impacto negativo en el planeta porque utiliza materias primas no renovables. Por el contrario, el cultivo de materiales a partir de micelio de hongos es un recurso renovable que crece en residuos lignocelulósicos. En este trabajo se analizan las propiedades mecánicas del material fúngico según norma. Los resultados de resistencia a la compresión son superiores que los de aislantes convencionales como el poliestireno expandido, y puede ser una alternativa a los plásticos utilizados para aislación térmica.

La cultura material actual se enfrenta a dos grandes problemáticas: por un lado, la disminución de recursos y por otro, la creciente generación de residuos [1]. Los materiales constructivos tradicionales y predominantes son obtenidos a base de recursos no renovables, provocando el deterioro del planeta y agravando esta problemática. Una alternativa que se está desarrollando en las últimas décadas, es el desarrollo de materiales constructivos a base de reutilización de residuos orgánicos [2], como lo es el caso de materiales obtenidos por biofabricación con micelio de hongos filamentosos [3]. Además de ser sostenibles, son materiales más económicos que los materiales de construcción sintéticos derivados del petróleo [4].

Este trabajo propone reutilizar residuos orgánicos como matriz de mezclas lignocelulósicas en materiales constructivos orgánicos de potencial uso como aislante térmico en edificaciones, bioligados con micelio fúngico. Se caracterizaron las propiedades mecánicas de resistencia al esfuerzo de compresión del biopolímero de estudio.

Para el cultivo de materiales aislantes se utilizaron semillas miceliadas de la especie *Ganoderma lucidum*, y como sustratos del material compuesto se combinaron restos de poda en forma de fibras provenientes del basural de la Municipalidad de Unquillo, chipeadas y comercializadas por el equipo del *Proyecto Hormiga*, y cartón reciclado, triturado en molino hasta obtener partículas entre 0-10 mm. Se diseñaron 4 formulaciones, manteniendo la cantidad de inóculo fúngico y variando los porcentajes en las cantidades de cartón (ver tabla 1).

Probeta	Sustrato húmedo de cartón y papel	Sustrato húmedo restos de poda	Inóculo fúngico	Total
MP0	0%	90%	10%	100%
MPC1	30%	60%	10%	100%
MCP2	60%	30%	10%	100%
MC3	90%	10%	10%	100%

Tabla 1: Formulaciones en porcentaje de componentes

Los sustratos fueron esterilizados térmicamente a 126 CC en autoclave, mezclados con el hongo y colocados en moldes cilíndricos de PVC de 110 mm de diámetro. De cada formulación, se cultivaron 8 muestras cuyo tamaño final fue de 100 x 100 mm. luego del secado. Se incubaron las 24 probetas por un período de 21 días en cámara incubadora a 25 CCy con humedad del 80%. Las muestras se deshidrataron

hasta obtener una masa constante en horno de laboratorio a 80 CC mostrando el aspecto final que se presenta en la Figura 1.a. Las probetas se ensayaron bajo la norma BS EN 826_2013 (Thermal insulating products for building applications), de resistencia a la compresión para materiales aislantes, en una prensa Universal de ensayos Shimadzu 50 kN (Figura 1.b), tomando la tensión a una deformación al 10% de la altura. Los valores calculados de resistencia a la compresión, resultan del promedio de entre 8 determinaciones de cada formulación.



Figura 1. a: Muestras para ensayo de resistencia a compresión. **b:** Ensayo de resistencia a compresión.

Se calculó la resistencia a la compresión (σ_{10}) en kPa siguiendo la Ecuación 1.

Ecuación 1
$$\sigma_{10} = \frac{F_{10}}{A_0}, [\text{kPa}] \quad (1)$$

En donde F_{10} es la fuerza correspondiente al 10% de deformación, en Newton, y A_0 es el área inicial de la sección transversal de la probeta, en milímetros cuadrados. Se caracterizó la resistencia a la compresión de 4 formulaciones (ver Tabla 2).

Probeta	Dimensiones (mm)	Masa promedio (g)	δ m/V (g/cm ³)	Módulo elástico (N/mm ²)	σ_{10} (kPa)
EPS	100X100	30	0,03	0,37	31,2
MPO	100x100	158,75	0,26	1,05 ± 0,05	74,4
MPC1	100x100	137,00	0,23	0,54 ± 0,02	51,1
MCP2	100x100	112,87	0,21	1,26 ± 0,36	99,6
MC3	100x100	158,00	0,20	0,79 ± 0,03	82,6

Tabla 2: Resistencia a la compresión.

La mezcla que obtuvo mayor resistencia a la compresión es la que contiene un 60% de cartón y un 30% de fibra vegetal. Sin embargo, los valores obtenidos en esta serie presentan un comportamiento no lineal, demostrando que las propiedades de resistencia no tienen correlación con los valores de densidad (δ) ni la composición de las muestras. Se estima que esto se debe, a que las fibras y chips de poda utilizados contienen formas y granulometrías variables, lo cual impide que el material compuesto resulte homogéneo y por ende los valores presenten valores aleatorios y con elevada dispersión. Por otra parte, la resistencia de la serie MCP2 es tres veces mayor que el poliestireno expandido de alta densidad (EPS) usado de referencia, Figura 2.

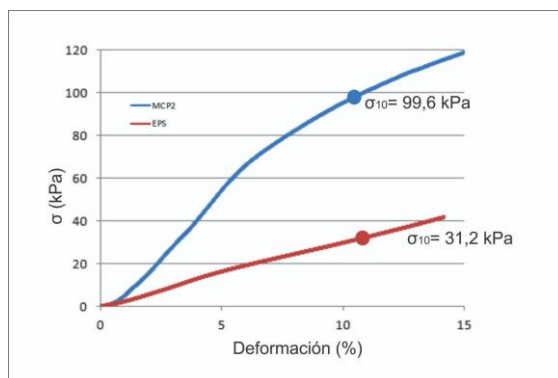


Figura 2: Resultados de resistencia a la compresión

Como conclusión, se logró establecer que es posible obtener un material biológico apto para la fabricación de elementos constructivos livianos y con una resistencia mecánica suficiente para viabilizar su uso en cerramientos de viviendas. Su ventaja frente a materiales tradicionales, es que no está basado en la extracción de recursos no renovables, sino que, por lo contrario, está constituido por residuos celulósicos y es biodegradable, por lo cumple con las premisas de la economía circular.

Referencias

- [1] Coma, M., Martínez-Hernández, E., Abeln, F., Raikova, S., Donnelly, J., Arnot, T. C., ... & Chuck, C. J. Organic waste as a sustainable feedstock for platform chemicals. *Faraday discussions*, 202, 2017, 175-195.
- [2] Valero-Valdivieso, M. F., Ortegón, Y., & Uscategui, Y. Biopolímeros: avances y perspectivas. *Dyna*, 80(181), 2013, 171-180.
- [3] Elsacker, E., Vandelook, S., Van Wylick, A., Ruytinx, J., De Laet, L., & Peeters, E. A comprehensive framework for the production of mycelium-based lignocellulosic composites. *Science of The Total Environment*, 725, 2020, 138431.
- [4] Bhat, T., Jones, M., Kandare, E., Yuen, R., Wang, C. H., & John, S. Biomass and Waste-derived Sustainable Mycelium Composite Construction Materials with Enhanced Fire Safety. In 18th European Conference on Composite Materials, ECCM 2018. Applied Mechanics Laboratory.



DESARROLLO DE ÁLABES EN AEROGENERADORES DE EJE HORIZONTAL DE BAJA POTENCIA, EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS

M. J. Ganiele^{*(1,2)}, L. Ponzoni^(2,4,5), M. Moreno⁽³⁾ y N. Daverio⁽³⁾

(1) Instituto Jorge A. Sabato, Comisión Nacional de Energía Atómica - Universidad Nacional de General San Martín, Av. Gral. Paz 1499, Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(2) Gerencia de materiales, División de Hidrógeno en Materiales, Grupo AeroMat, Av. Gral. Paz 1499, Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(3) Gerencia de materiales, División de Materiales Avanzados, Av. Gral. Paz 1499, Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(4) Universidad Nacional de Tres de Febrero, Mosconi 2736, Sáenz Peña, Buenos Aires, Argentina.

(5) Universidad Nacional de San Martín, 25 de mayo y Francia, San Martín, Buenos Aires,

*Correo Electrónico (autor de contacto): mariajulietaganiele@cnea.gov.ar

Tópico: T4 Materiales Compuestos. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (maestría).

El objetivo de este trabajo ha sido establecer una sistematización acerca del diseño y construcción de un álabe de material compuesto para un aerogenerador de eje horizontal de baja potencia. Para ello se seleccionó un perfil aerodinámico, se diseñó el álabe y optimizó su geometría. A su vez, se realizó la fabricación del álabe con materiales compuestos (GFRP), utilizando técnicas de impresión 3D para la obtención del contramolde y laminación manual con compactación por vacío para la obtención del molde y el álabe. Asimismo, se caracterizó mecánica y térmicamente el laminado empleado para la fabricación.

El sector energético a nivel mundial ha iniciado un proceso de transición, el cual plantea cambios estructurales que modificarán sustancialmente la forma en la cual se produce, transporta, distribuye y consume la energía. En este contexto, reformular el sector energético a partir de fuentes de energías renovables es uno de los principales desafíos a afrontar [1].

La energía eólica es una de las tecnologías con mayor desarrollo y avances de las fuentes de energías renovables. La energía eólica de pequeña y mediana escala ofrece una alternativa frente a los aerogeneradores de gran potencia, para suplir consumos en forma local [2]. En este trabajo, el grupo AeroMat y la división de Materiales Avanzados, ambos del CAC- CNEA, presenta una primera aproximación al diseño y construcción de un álabe de material compuesto para un aerogenerador de eje horizontal de baja potencia (≈ 1 kW), mediante la técnica de laminación manual.

En la Figura 1 se muestra el esquema de las distintas etapas realizadas para obtener el modelo del álabe.

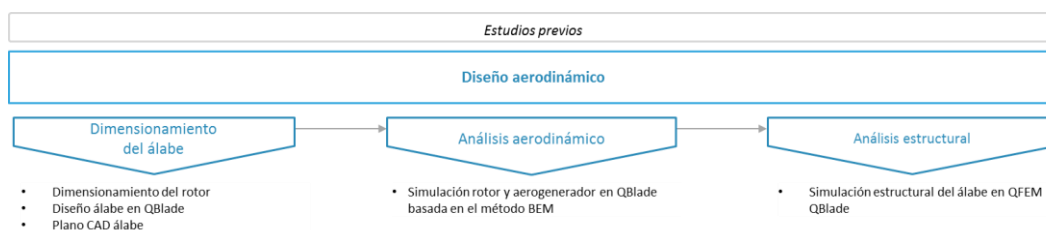


Figura 1 - Esquema etapas propuestas para el diseño álabe de aerogenerador de eje horizontal.

El diseño aerodinámico del álabe se realizó a partir del perfil aerodinámico NACA 0012. El álabe diseñado estableció un rotor que nos permitió determinar un CP máx. de 0,36, siendo la potencia extraída a la velocidad nominal de $\approx 1,3$ kW.

De acuerdo a los resultados obtenidos, durante el análisis estructural del álabe, la zona con mayores esfuerzos, es decir, la zona crítica se encuentra cercana a la raíz del álabe. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las simulaciones realizadas se presentan únicamente como indicadores de las zonas de la pieza donde las tensiones son más elevadas. Resulta necesario refinar el análisis de tensiones debido a las simplificaciones planteadas a lo largo del proceso.

En la Figura 2 se muestra el esquema del proceso de fabricación llevado a cabo para la obtención final del álabe, el mismo consta de la fabricación del contramolde, del molde, y del álabe en sí.

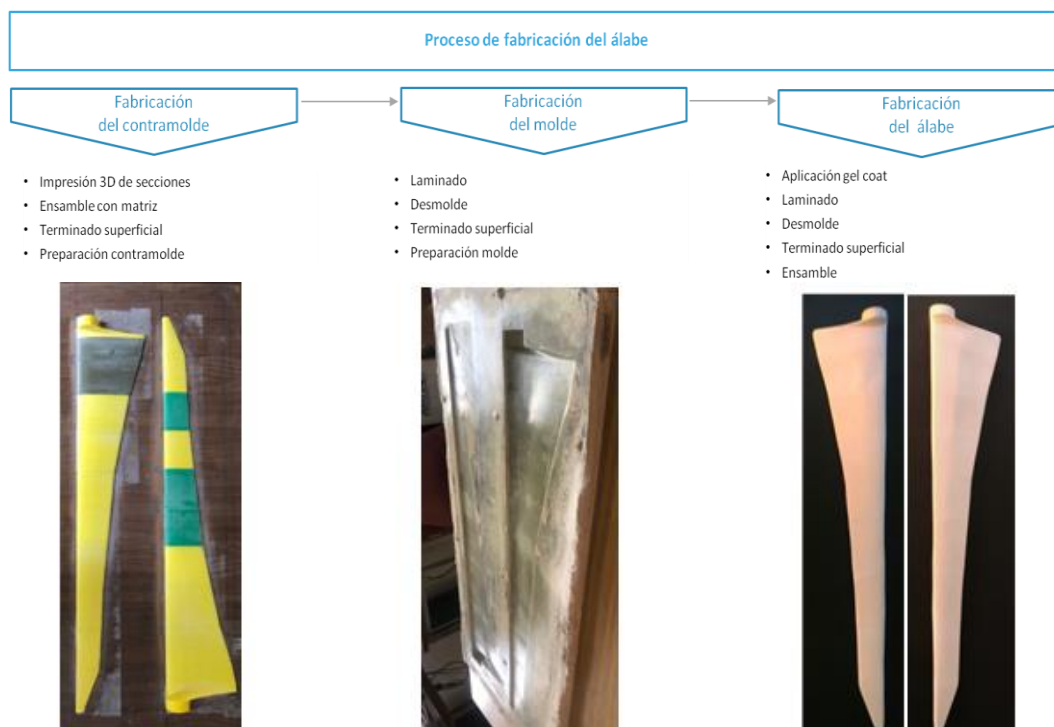


Figura 2 - Esquema del proceso de fabricación del álabe.

En la Figura 3 se muestra el esquema de las distintas técnicas experimentales aplicadas para la caracterización mecánica y térmica del laminado empleado para la fabricación.

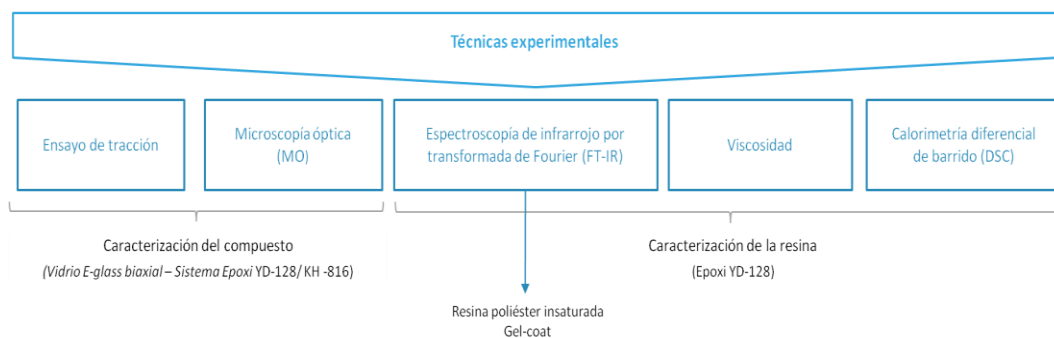


Figura 3- Esquema técnicas experimentales aplicadas.

Mediante la aplicación de las distintas técnicas experimentales aplicadas a lo largo del presente trabajo, se caracterizó el sistema epoxi-fibra de vidrio empleado para la fabricación del álabe. Como también, en menor medida, el sistema poliéster- fibra de vidrio empleado para la fabricación del molde.

El ensayo de tracción, nos permitió determinar las propiedades mecánicas del sistema epoxi-fibra. Se realizaron tres series de probetas; con baja impregnación, alta impregnación y post curadas. Las probetas con un tratamiento de post curado presentaron la mayor tensión promedio de rotura (σ : 184,23 MPa), y una mayor homogeneidad de tensiones. Los resultados obtenidos en los ensayos de tracción se relacionaron con los de microscopía óptica.

Asimismo, la resina epoxi se caracterizó satisfactoriamente empleando las técnicas seleccionadas. La espectroscopia FT-IR permitió determinar la estructura química del sistema epoxi y de los otros sistemas, el ensayo de viscosidad nos permitió determinar que la resina epoxi presentó una viscosidad apta para laminación manual, y el análisis de DSC permitió determinar las condiciones óptimas de curado del sistema epoxi, el calor de reacción y la temperatura de transición vítrea.

Considerando que el álabe fabricado curó a temperatura ambiente, durante el mismo tiempo que la muestra analizada a T_{amb} , podemos considerar que presenta el mismo comportamiento térmico, es decir que tendrá una T_g 47,8°C. En estas condiciones el álabe no cumpliría con las condiciones de servicio ($T_g > 65$ C), pero se solucionaría realizando un tratamiento de post curado a 100°C para alcanzar el valor máximo de temperatura de transición vítrea del material (T_g^∞ :69,5°C).

Referencias

- [1] 4. CEA. Cámara Eólica Argentina. [En línea] 2022. <https://camaraeolicaargentina.com.ar/>.
- [2] Moraga Ramón, D. Giovanni. Estudio técnico-económico de diseño y desarrollo de una pala de mini aerogenerador fabricada con material compuesto. s.l. Universidad Politécnica de Valencia, 2016.



ESTUDIO DE NANOREFUERZOS APLICADOS A UNA RESINA EPOXI

I. Herold^{*(1,2)}, D. Lamas⁽³⁾, A. Bacigalupe^(1,4), M. Escobar^(1,4), A. Hazarabedian⁽⁵⁾ y M. Mansilla⁽⁴⁾

(1) Departamento de Materiales Compuestos, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.

(2) Instituto de Calidad Industrial (INCALIN), Universidad de San Martín (UNSAM), Buenos Aires, Argentina.

(3) UNSAM, CONICET, Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (ITECA), Av. 25 de mayo y Francia, Buenos Aires, Argentina.

(4) INTI, CONICET, Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.

(5) División de Materiales Avanzados, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: iherold@inti.gob.ar

Tópico: T4 Materiales compuestos. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

El objetivo de este estudio es investigar el impacto de incluir nanorefuertos en las propiedades de un compuesto a base de resina epoxi. Se evalúa su viabilidad como matriz en un material compuesto que emplea fibra de carbono, con el propósito final de obtener recipientes resistentes a altas presiones.

Los materiales compuestos están en la vanguardia de diferentes aplicaciones ingenieriles, tales como en la industria aeronáutica, espacial y automotriz [1]. Una de las resinas mayormente utilizada como matriz es la epoxi dada su gran adaptabilidad y adecuadas propiedades mecánicas, químicas y térmicas. El agregado de nanorefuertos es usual para lograr el aumento de las propiedades mecánicas y de permeabilidad. Por lo tanto, en este trabajo se estudia el efecto de incorporar nanotubos de carbono (NTC) y arcillas montmorillonita orgánicamente modificadas (C30 y C93) en una resina epoxi. Las muestras analizadas son resinas reforzadas con arcillas C30 al 2%, arcillas C93 al 2%, NTC al 0,25% y NTC al 0,5%, curadas a temperatura ambiente durante 24 horas.

Dado que el objetivo es utilizar la resina para impregnar refuerzos tales como fibras, es necesario conocer su viscosidad luego del agregado de carga [2]. Para ello se realizaron mediciones reométricas para obtener la viscosidad en función de la velocidad de corte, ver Figura 1. Se observó que la viscosidad de la resina tiende a aumentar con el agregado de nanorefuertos. Por otra parte, el comportamiento de las resinas con carga es pseudoplástico, esto implica que a velocidades de corte bajas la viscosidad es alta (alrededor de los 400 Pa.s) y va disminuyendo hasta alcanzar los 3 Pa.s conforme la velocidad de corte aumenta. Esta diferencia es notable en comparación con la resina epoxi pura que experimenta un comportamiento más cercano al newtoniano.

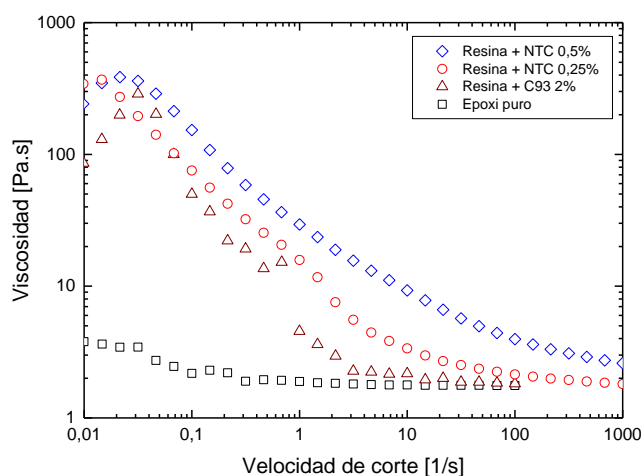


Figura 1: Viscosidad en función de la velocidad de corte para los diferentes compuestos y para la resina pura.

Para obtener buenas propiedades en un material compuesto con nanopartículas, es necesaria una correcta dispersión de la carga agregada para evitar la presencia de aglomerados que impacten negativamente en las propiedades finales. En el caso de las arcillas, una de las técnicas usuales para determinar la distancia interlamina es mediante la técnica de dispersión de Rayos X de ángulo pequeño (SAXS), para lo cual se prepararon películas delgadas. Tal como se ve en la Figura 2, solo las muestras de resina con arcillas presentan picos, ya que las arcillas están compuestas por laminillas con un espacio interlamina característico, el cual depende de diferentes factores como ser el método de preparación del compuesto y la afinidad de la arcilla con el polímero. Los datos de las muestras con NTC no tienen un pico ya que están dispersos sin ninguna dirección preferencial y los NTC no tienen una estructura ordenada.

Según sus hojas técnicas, el espacio interlamina de las arcillas C30 y C93 en su estado natural es 18,5 Å y 23,6 Å, respectivamente. Dicho espacio interlamina puede estimarse utilizando la Ley de Bragg a partir de los valores obtenidos de 2θ mediante SAXS. En la Tabla 1 se puede ver que el espacio interlamina de las arcillas en la resina aumenta, debido a la buena compatibilidad entre el refuerzo y la matriz y a la posible intercalación de cadenas de polímero entre las laminillas [3]. Sin embargo, la presencia de un pico de difracción indica que no se obtiene una exfoliación total de las laminillas.

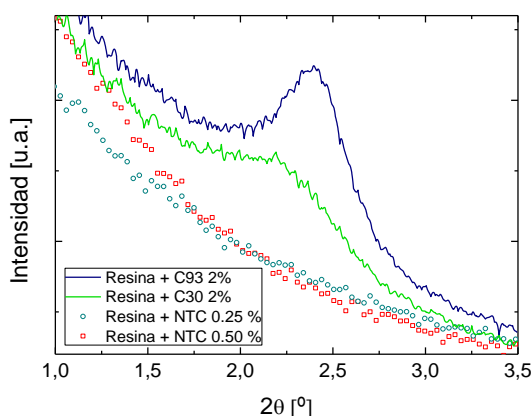


Figura 2: Intensidad en función del vector de dispersión obtenido mediante SAXS para las resinas reforzadas con diferentes tipos de partículas.

	Resina + C30 2%	Resina + C93 2%
2θ (C)	$2,28 \pm 0,12$	$2,40 \pm 0,03$
Espacio interlamina (Å)	$38,8 \pm 4,20$	$36,8 \pm 1,10$

Tabla 1: Ángulo de dispersión 2θ y distancia interlamina obtenida mediante SAXS para compuestos de resina con 2 diferentes tipos de arcillas.

Para obtener un material compuesto, con fibra de carbono como refuerzo, con buenas propiedades se busca que la resina modificada moje las hebras de la fibra y que no haya presencia de poros. La impregnación se realizó sobre un rodillo estático en el que se depositó resina, y sobre ella se apoyó la fibra de carbono haciendo presión para facilitar la inserción de la resina. Para obtener las imágenes se preparó la muestra (fibra cubierta con resina reforzada y curada) para obtener un pulido metalográfico adecuado (espejo). En la Figura 3 se observa como la resina logra mojar las hebras de fibra de carbono (cada punto amarillo brillante representa una hebra) a pesar del aumento de viscosidad al incluir las nanopartículas reforzantes. También se observan zonas de resina sin presencia de hebras de fibra, lo cual puede deberse al método de impregnación. Se observa la presencia de poros con diámetros de aproximadamente 50 μm (Figura 3a y 3c). Las muestras de impregnación nos permiten constatar que, a pesar del incremento en la viscosidad como consecuencia de la adición de nanorefuerzos, la resina logra atravesar las hebras de la fibra de manera efectiva, alcanzando una buena capacidad de mojado.

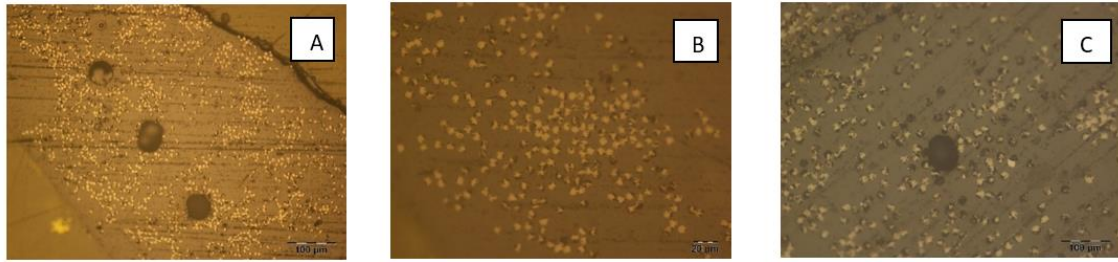


Figura 3: Fibra de carbono en resina con NTC 0,25% a) a 10x y b) a 50x y c) C93 2% a 50x.

Referencias

- [1] N. Domun, H. Hadavinia, Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status, *Nanoscale*, 2015, 10294-10329.
- [2] P. Jojibabu, Effect of different carbon nano-fillers on rheological properties and lap shear strength of epoxy adhesive joints, *Composites: Part A*, 2016, 53-64
- [3] D. Dean, Chemorheology and properties of epoxy/layered silicate nanocomposites, *Polymer*, 2009.

DESARROLLO DE ÁLABES PARA AEROGENERADORES SAVONIUS, EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS

S. Montenegro^{*(1,2,4)}, **L. Ponzoni**^(2,4,5), **N. Daverio**⁽³⁾ y **M. Moreno**⁽³⁾.

- (1) Instituto Jorge A. Sabato, Comisión Nacional de Energía Atómica-Universidad Nacional de General San Martín, Av. Gral. Paz 1499, Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
(2) Gerencia de materiales, División de Hidrógeno en Materiales, Grupo AeroMat, Av. Gral. Paz 1499, Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
(3) Gerencia de materiales, División de Materiales Avanzados, Av. Gral. Paz 1499, Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
(4) Universidad Nacional de Tres de Febrero, Mosconi 2736, Sáenz Peña, Buenos Aires, Argentina.
(5) Universidad Nacional de San Martín, 25 de mayo y Francia, San Martín, Buenos Aires,

*Correo Electrónico (autor de contacto): saramontenegro@cnea.gov.ar

Tópico: T4 Materiales compuestos. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (maestría).

En el presente trabajo se describe el proceso de fabricación de los álabes semicirculares de un aerogenerador Savonius de baja potencia con material compuesto mediante laminación manual. Para ello, se determinaron los coeficientes estáticos de torque mediante simulaciones CFD y se realizaron simulaciones FEM con los materiales. Asimismo, se realizó la selección y cálculo de materiales para los álabes, la fabricación de los mismos, el diseño del ensamble para vincular los componentes estructurales del dispositivo, y la caracterización térmica, química y mecánica del laminado y sus materiales constituyentes, incluyendo la observación mediante microscopía óptica y determinación de la viscosidad.

Los álabes son los componentes más importantes de un aerogenerador, tanto en términos de rendimiento como de costo [1,2]. El material que se emplea para realizarlos es un factor importante en el diseño, ya que afecta la potencia extraída por el dispositivo. Los álabes de aerogeneradores Savonius semicirculares de baja potencia se realizan con materiales como aluminio, PVC y acrílicos, entre otros. Sin embargo, desde la década de 1990, los compuestos reforzados con fibra se han utilizado cada vez más para fabricar álabes de aerogeneradores [3], ya que son materiales ligeros, rígidos y resistentes a la intemperie. Asimismo, las técnicas de fabricación generalmente dependen de la cantidad de álabes [4]. Los álabes de aerogeneradores de baja potencia se pueden fabricar manualmente, ya que el proceso es menos costoso. Sin embargo, la variabilidad del contenido de resina puede causar problemas de impregnación [3]. En el presente trabajo se fabrican los álabes semicirculares de un aerogenerador Savonius de baja potencia con material compuesto mediante laminación manual. En la figura 1 se observan las etapas metodológicas del trabajo realizado.

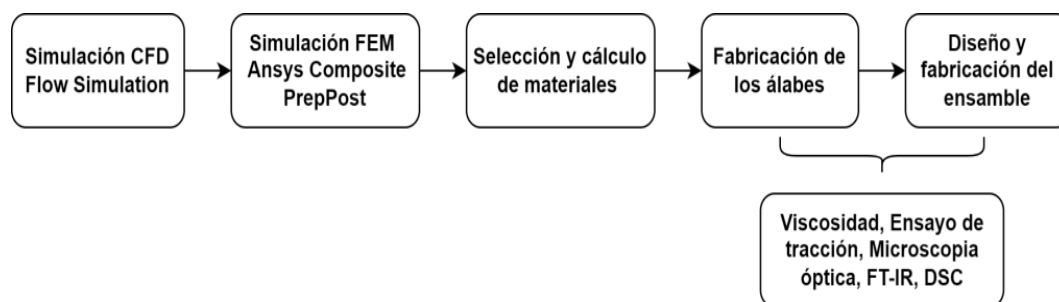


Figura 1: Etapas metodológicas.

Las simulaciones CFD se llevaron a cabo para hallar los coeficientes estáticos de torque del aerogenerador Savonius, y así evaluar la capacidad de arranque automático del dispositivo. En la figura 2 se observan los resultados obtenidos.

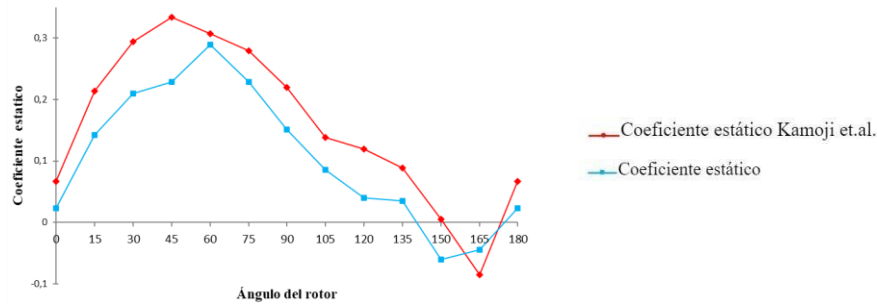


Figura 2: Coeficientes estáticos de torque obtenidos por Kamoji et.al. [5], y a partir de las simulaciones.

Las simulaciones FEM se realizaron en ANSYS Composite PrepPost para estimar las solicitaciones mecánicas a las que se verían sometidos los álabes bajo dos supuestos de cargas, teniendo en cuenta un laminado cuasi isotrópico de 4 capas de tejido biaxial de fibra de vidrio con una secuencia de apilamiento [0C,90C/+45C,-45C]. De acuerdo al criterio de falla de máximas tensiones, se observó en todas las simulaciones que no se produce fallo por esfuerzos de tracción, compresión o corte, ya que dichos valores se encuentran dentro de las tensiones límites admisibles. Respecto a los resultados analizados bajo el criterio de falla de Tsai-Wu, se estimó que el material no fallará.

Los álabes se fabricaron con un sistema epoxi, 4 capas de tejido biaxial de fibra de vidrio y se les colocó un top coat ortoftálico para proteger la superficie. Asimismo, se diseñó el ensamble y se lo imprimió en 3D utilizando filamento PLA. Finalmente se vincularon los componentes colocando una pasta adhesiva. En la figura 3 se observa uno de los álabes fabricados.

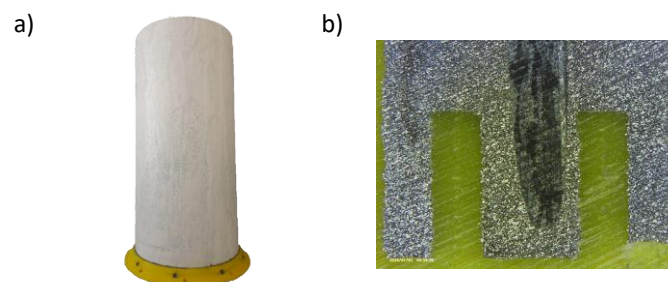


Figura 3: a) Álabe fabricado con ensamble y top coat.
b) corte transversal del ensamble.

En cuanto a las técnicas experimentales de caracterización, para caracterizar la resina epoxi se utilizaron ensayos de viscosidad, FT-IR y DSC, y para caracterizar el material laminado, ensayos de tracción y microscopía óptica. Mediante los ensayos de viscosidad, se determinó que la resina epoxi tiene una viscosidad apta para laminación manual. A través del FT-IR, se identificaron los compuestos químicos presentes verificando así los productos adquiridos. Utilizando la técnica DSC, se obtuvieron los valores de la Tg del sistema epoxi bajo distintos tratamientos térmicos y distintos criterios (Tg mid point y onset, y Tg a partir de la derivada primera), y la Tg∞. Sin embargo, se seleccionó el criterio de la Tg onset acorde a la guía de certificación de aerogeneradores Germanischer Lloyd la cual establece que la Tg onset de la matriz y de los materiales de unión estructural, debe ser superior a 65C. En el caso de la muestra curada bajo las condiciones del fabricante, no cumplió con estos estándares. Asimismo, los porcentajes de curado de las muestras se calcularon a partir del método de Bandara y el método de línea de base en Origin. En cuanto a los ensayos de tracción, se fabricaron probetas mediante un proceso de laminación similar al de fabricación de los álabes. Se realizaron probetas impregnadas, con falta de impregnación, y probetas de tamaño reducido las cuales se sometieron a un tratamiento térmico de post curado a 80C durante 1,5 hs. Las probetas con tratamiento térmico de post curado obtuvieron una tensión de rotura promedio 18% más alta que las probetas impregnadas curadas a temperatura ambiente. Finalmente, las imágenes de microscopía óptica se utilizaron para estimar gráficamente el contenido de fibra, resina y poros, a través de inclusiones con muestras de probetas impregnadas y con falta de impregnación del ensayo de tracción, y muestras extraídas de retazos de los álabes.

Referencias

- [1] Materials for Wind Turbine Blades: An Overview. Mishnaevsky, L. J., y otros. 1285, 2017, *Materials*, Vol. 10, págs. 1-24.
- [2] Performance analysis of wind turbine blade materials using nanocomposites. Muhammed, K. A., Kannan, C. R. y Stalin, B. 2020, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 33, págs. 4353–4361.
- [3] Chawla, K. K. *Composite Materials. Science and Engineering*. s.l.: Springer, 2012. Vol. Third Edition.
- [4] Brøndsted, P. y Nijssen, R.P.L. *Advances in wind turbine blade design and materials*. s.l. : Woodhead Publishing Series in Energy: Number 47, 2013.
- [5] Experimental Investigations on the Effect of Overlap Ratio and Blade Edge Conditions on the Performance of Conventional Savonius Rotor. Kamoji, M. A., Kedare, S. B. y Prabhu, S. V. 2, 2008, *Wind engineering*, Vol. 32, págs. 163-178.

ESPUMAS DE MICELIO A BASE DE CÁSCARA DE MANÍ Y FIBRA DE CÁÑAMO. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN EN LAS PROPIEDADES.

Picco, Camila⁽¹⁾, Silvina Regenhardt⁽¹⁾

(1) Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)- Argentina.

* cpicco@fiq.unl.edu.ar

Tópico: T4 Materiales Compuestos. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado)

El objetivo de este estudio es buscar alternativas sostenibles para el diseño de productos, utilizando residuos agroindustriales del Litoral Argentino. Se propone desarrollar materiales que reemplacen a los plásticos y contribuyan al medio ambiente mediante la implementación de un enfoque de economía circular. En este sentido, se han creado biocompuestos en forma de espumas de micelio (MBFs) utilizando fibra de cáñamo (FC) y cáscara de maní (CM) como sustratos. Estos biocompuestos fueron sometidos a diversos ensayos mecánicos, térmicos y químicos con el fin de caracterizarlos y determinar la formulación más eficiente.

En la actualidad, la generación masiva de residuos representa un desafío ambiental importante a nivel global. A pesar de los esfuerzos realizados el tratamiento y aprovechamiento de estos residuos, aún hay mucho por explorar y desarrollar. En el campo de la ciencia de los materiales, existe un gran interés en el desarrollo de biocompuestos como una alternativa para reemplazar los plásticos. En general, los biomateriales se definen como materiales funcionales que se crean utilizando materias primas biológicas. Cuando nos referimos a los biomateriales basados en micelio fúngico, estamos hablando de aquellos generados de manera autónoma por la estructura miceliar de los hongos, lo que los convierte en productos biofabricados. Los sustratos lignocelulósicos son especialmente adecuados para el desarrollo de biomateriales basados en micelio fúngico. Estos biomateriales compuestos se forman mediante el crecimiento tanto vegetativo como aéreo del micelio en materiales orgánicos, como los residuos agrícolas.

Se investigó la influencia de la composición en las propiedades de las espumas a base de micelio utilizando FC y CM como sustratos. Los materiales compuestos se obtuvieron mediante un proceso de crecimiento en cámara de cultivo. Se prepararon una serie de especímenes, variando las proporciones de FC y CM. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante pruebas de compresión, microscopía electrónica de barrido (SEM), absorción de agua e hinchamiento según la norma internacional ASTM. Aún faltan protocolos de fabricación de estos materiales, lo que dificulta la reproducción de compuestos y experimentos. El método de preparación del sustrato y las condiciones de incubación se basaron en Gutiérrez, et al (2021) [1]. Se utilizó como sustrato CM tamizada de aproximadamente 2 mm y FC procesadas mediante un proceso previo de enriado, el cual permite la extracción y separación de las fibras de la porción leñosa. [2]. Se variaron las proporciones de FC y CM obteniendo 4 formulaciones. El sustrato se esterilizó a 100 °C durante 1h. Se midió el nivel de pH siendo de 5,5; un pH estándar para estos cultivos. Luego, se incorporaron semillas de trigo inoculadas al 10% a la mezcla de sustrato en condiciones estériles y se prepararon 4 muestras por formulación. Las muestras se llevaron a la estufa de cultivo a 25°C a 70-78% de HR durante 21 días. Durante la incubación, el micelio une las partículas del sustrato, formando una malla de fibras vegetales y fúngicas interconectadas. En este estado, el material contiene alrededor del 70% de agua. Después de la incubación, las muestras se retiran del molde y se someten a un proceso de secado para inactivar el crecimiento en donde el agua dentro de las células fúngicas se evapora creando cavidades de aire microscópicas generando una espuma rígida de celda cerrada [3]. A lo largo de la incubación, se evaluó visualmente el desarrollo del micelio en cuanto a la consistencia de la cobertura, la tasa de colonización y la detección de infecciones (Fig. 1).



Figura 1. Proceso de crecimiento del micelio en la estufa de cultivo.

De las cuatro formulaciones realizadas (Fig. 2) se evaluaron las propiedades físico-mecánicas de los compuestos de micelio mediante diversas pruebas según la literatura. Estas pruebas incluyen la medición de la densidad del material seco, la resistencia a la compresión, la resistencia térmica, la absorción de agua y la estabilidad dimensional [4]. Dado que no existe un estándar actual para la producción y caracterización de compuestos basados en micelio, las propiedades del material se evalúan utilizando estándares internacionales de materiales comerciales con características similares.

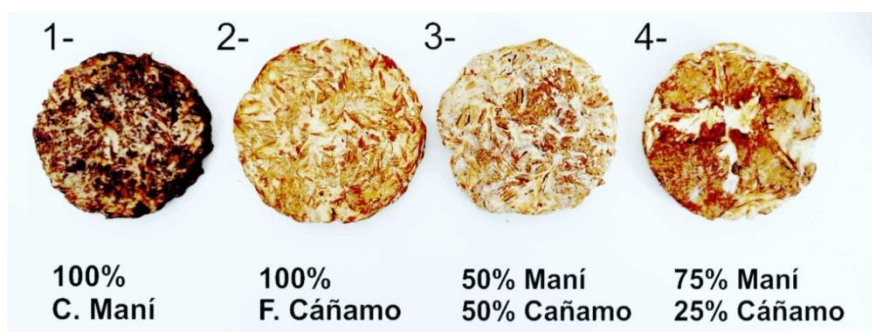


Figura 2. MBFs con distintas formulaciones de sustratos

En cuanto a la absorción de agua y el hinchamiento se empleó el procedimiento establecido en la norma ASTM D1037 (1999), donde se estableció la masa y el espesor inicial de las probetas por quintuplicado luego de que se acondicionaran a 23°C y 50% HR hasta masa constante. El estudio de la compatibilidad y cohesión entre la matriz y las fibras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) al finalizar los 21 días de crecimiento. El equipo utilizado es un SEM de mesada marca Phenom modelo Pro X con un porta muestra para materiales no conductores, por lo que no fue necesario realizar ninguna intervención a la muestra para su ensayo. Se realizaron visualizaciones a 10 kv con ampliaciones en 380, 980, 2500 y 10.000. Para el ensayo de compresión, según procedimiento descrito en la norma ASTM D 1621 (2000). Se realizó el ensayo por sextuplicado. Cada pieza se comprimió hasta un 10% de deformación usando un dispositivo Instron 3345 a una velocidad de 1 mm/min. A modo de comparación, también se realizó la misma prueba en dos tipos de poliestireno expandido, uno utilizado como aislante de viviendas y otro con fines de packaging de productos.

Como conclusión podemos decir que el uso combinado de HF y PS permite aumentar la resistencia a la compresión y la aislación térmica, parámetros importantes para un panel de aislamiento. La temperatura y las condiciones estériles resultaron un parámetro fundamental para obtener una buena colonización del sustrato por parte del hongo y así alcanzar propiedades físicas y mecánicas similares a los reportados en bibliografía. Se lograron visualizar por SEM una red de hifas en el micelio de un buen crecimiento y diámetro. Obtener características similares o mejores que las alternativas de materiales compuestos y plásticos es esencial para su adopción masiva. Consideramos que los biomateriales elaborados a partir de micelio de hongos ofrecen una alternativa sostenible y de bajo costo con un impacto ambiental mínimo. Aún sigue siendo un desafío escalar este proceso de fabricación. Sin embargo, el desarrollo de tecnologías para la producción de estos biomateriales compuestos de micelio de hongos está en sus etapas iniciales y la información al respecto es limitada. No obstante, estas investigaciones colaboran a difundir este biomaterial e incentivar a la industria a que implemente estos materiales.

Agradecimientos: Al Instituto de Tecnología Celulósica (ITC) FIQ-UNL por la colaboración en los ensayos mecánicos. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca doctoral para realizar la investigación.

Referencias

- [1] E. Gutierrez et al. Biomaterial obtenido a partir de micelio de hongo (*ganoderma lucidum*) y residuos agrícolas. *South Florida Journal of Development*, 2(3),2021, 4663–4681.
- [2] M. Muriel-Páez, M. Pulla. El cáñamo, una fibra textil sostenible. *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar*, 6(6), , 2023, 12155-12182.
- [3] N. Attias, et al. 2020. Mycelium bio-composites in industrial design and architecture: Comparative review and experimental analysis, *Journal of Cleaner Production*, V 246,119037,2020.
- [4] G. Holt et al. 2012. Fungal Mycelium and Cotton Plant Materials in the Manufacture of Biodegradable Molded Packaging Material: Evaluation Study of Select Blends of Cotton Byproducts. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, V 6, N 4,2012, 431-439.

MATERIAL COMPUESTO BIOBASADOS CON MATRIZ DE ALMIDÓN DE MANDIOCA Y REFUERZO DE FIBRA DE CÁÑAMO Y CÁSCARA DE NARANJA

Picco, Camila*⁽¹⁾, María Cristina Inalbon⁽²⁾, Silvina Regenhardt⁽¹⁾

(1) Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)- Argentina.

(2) Instituto de Tecnología Celulósica (ITC), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina

*cpicco@fiq.unl.edu.ar

Tópico: T4 Materiales Compuestos. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado)

Los plásticos se han vuelto un problema mundial debido a la contaminación ambiental que generan. Los biomateriales son un potencial sustituto. Estamos en busca de desarrollar materiales con residuos agroindustriales del Litoral Argentino con buenas propiedades para productos de diseño y embalaje. Se propone generar materiales que reemplacen a los plásticos y colaboren con el ambiente bajo un modelo de economía circular. Se realizaron biocompositos de almidón termoplástico (TPS) reforzados con cáscara de naranja y fibras de cannabis. Se los sometió a ensayos mecánicos, térmicos y químicos para realizar una caracterización y elegir las más eficientes.

La generación masiva de plásticos se ha vuelto un problema ambiental importante debido a su durabilidad, su resistencia a la descomposición, la cantidad de energía y recursos necesarios para producirlos, su dificultad para reciclar y la forma en que afectan los ecosistemas. Es por esto que se está evaluando el reemplazo de polímeros sintéticos por alternativas más ecológicas. Los biomateriales son un potencial sustituto para el plástico. Se entiende por biomateriales a materiales producidos a partir de recursos renovables los cuales son biodegradables, entre ellos podemos mencionar a los bioplásticos producidos a partir de almidones y gelificantes, la celulosa bacteriana y materiales compuestos desarrollados a partir de fibras y/o cáscaras orgánicas. Los mismos se pueden desarrollar a partir del cultivo y de la recuperación de subproductos agroindustriales. En este contexto, el almidón es considerado uno de los polímeros naturales más prometedores para el desarrollo de biomateriales debido a su inherente carácter biodegradable y amplia disponibilidad. Sin embargo, el almidón tiene bajas propiedades mecánicas por lo que se propone realizar un material compuesto incorporando refuerzos a la matriz de almidón. [1]

El presente trabajo tiene como fin comentar una formulación de material compuesto desarrollado a partir de una búsqueda por generar un material biobasado que sea biodegradable y que se aproveche una serie de residuos agroindustriales. Se estudiará la posibilidad de obtener materiales compuestos a base de almidón de mandioca, por el método de moldeo y deshidratación incorporando cáscara de naranja (CN) y fibra de cáñamo (FC) como refuerzo y luego una instancia de triturado y conformado en caliente. Además, se estudiará el desempeño mecánico final de los biocompuestos.

Se desarrollaron compuestos con matriz de almidón de mandioca termoplástico biodegradable (TPS) con refuerzos de fibra FC, procedentes de las industrias farmacéuticas y CN, subproducto de la industria alimentaria. Ambos refuerzos son biodegradables y provienen de residuos o subproductos de bajo valor comercial de la industria del litoral de Argentina. El almidón termoplástico biodegradable se considera importante para reducir la cantidad total de desechos plásticos sintéticos en el mundo [2]. Las FC, se extrajeron mediante un proceso de enriado. Para el mismo se procede a retirarle las hojas y ramas para someterlo al enriado, un mecanismo de fermentación microbiológica por maceración de los tallos que permite la extracción y separación de las fibras liberianas de la porción leñosa. De esta manera, es posible separar la corteza de la fibra y limpiarla de otros componentes inutilizables. Para hacer posible la fabricación de un polímero a partir de almidón, es necesario aportar diferentes reactivos a la mezcla y garantizar ciertas condiciones que permitan su obtención. Los biopolímeros requieren componentes que aporten características de humectación, plasticidad, lubricación, extensión y resistencia [2]. El TPS es un material que se obtiene por la disrupción estructural que se da dentro del gránulo de almidón cuando este es procesado con un bajo contenido de agua y la acción de fuerzas térmicas y mecánicas en presencia de plastificantes que no se evaporan fácilmente durante el procesamiento [3]. El TPS presenta varios

atributos, es un material renovable, flexible y se puede acondicionar muy fácilmente a diferentes procesos de termoplastificación usando equipos estándar utilizados en la fabricación de polímeros sintéticos, tales como inyección, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, entre otros. [4]

Se empleó almidón de mandioca y glicerol como plastificante. Se preparó una suspensión en proporción agua-almidón de 4/1. Los demás componentes se incorporan en relación al almidón; 1/4 en peso de plastificante y 1/4 en peso de ácido acético. La suspensión se calentó durante 10 minutos a 90 °C con agitación constante para asegurar su completa gelatinización. Finalmente se añadió FC y CN en diferentes proporciones para evaluar propiedades. Las mezclas se secaron en la estufa a 60 °C durante 24 horas obteniendo las siguientes formulaciones: 100FC, 100CN, 90CN+10FC y 80CN+20FC (Figura 1).



Materiales	100FC	100CN	90CN+10FC	80CN+20FC
Almidón	1	1	1	1
Ácido acético	1/4	1/4	1/4	1/4
Plastificante	1/4	1/4	1/4	1/4
Cáscara de naranja	-	1	1	1
Fibra de cáñamo	1/10	-	1/10	1/5

Figura 1: Formulaciones de Materiales.

Las distintas mezclas se trituraron y tamizaron para luego realizar el moldeo de 25 grs en peso seco de polvo compuesto por termocompresión en caliente usando una prensa hidráulica termostatazada a 130° C y 70 bar durante 30 minutos. Se obtuvieron placas rectangulares de 2,5±1mm de espesor las cuales fueron cortadas por láser según especificación de normas para obtener probetas de cada formulación por sextuplicado para ensayar a tracción y flexión siguiendo las normas ASTM D790-17 y ASTM D368-14 respectivamente utilizando un equipo Instron 3344 (Instron, EE. UU.), con celda de carga de 1000 N. Antes del ensayo, las muestras se acondicionaron a 23 °C y 50 % de HR durante 24 hs.

Formulación	Tensión promedio (MPa)	Modulo de elasticidad (MPa)
100%CN	2,26	80,84
100% FC	7,59	528,86
80CN+20FC	3,48	236,74
90CN+10FC	2,90	131,94
Promedio	4,06	244,60

Tabla 1: Resultados del ensayo a la flexión. Norma ASTM D 790-17.

Formulaciones	Tensión de tracción (MPa)	Deformación por tracción	
		a máxima Carga (%)	Modulo de young (MPa)
100 %CN	1,67	4,73	110,03
100%FC	2,80	2,39	313,25
80CN+20FC	0,79	2,39	120,08
90CN+10FC	1,45	2,12	214,53
Promedio	1,68	2,91	189,47

Tabla 2: Resultados del ensayo a la tracción. Norma ASTM D 368-14.

Los materiales obtenidos mostraron una flexibilidad tal que no presentaron rotura en la superficie exterior antes del 5% de deformación porcentual, por lo tanto, se informa la tensión alcanzada para esta deformación del 5%, como establece la norma (Tabla 1). Se observó que la incorporación del refuerzo de fibra de cáñamo incrementó significativamente los valores de tensión.

En cuanto al ensayo de tracción (Tabla 2) podemos concluir que la fibra de cáñamo aporta resistencia y la cáscara de naranja incrementa la deformación por tracción. Analizando ambos ensayos mecánicos y comparando con materiales existentes en el mercado los valores promedios de resistencia a la tracción (1,68 MPa) y a la flexión (4,06 MPa) se asemejan a un MDF (tablero de fibras de densidad media) de 3 mm

de la empresa MASISA reportando valores de resistencia a la tracción de 1,00 MPa y a la flexión de 4,5 MPa.

En conclusión, fue posible obtener materiales compuestos con matriz de TPS con refuerzo de CN y FC con buen acabado superficial y aptos para ser cortados por láser y con viabilidad de ser utilizados como alternativa al MDF. Queda por realizar ensayos de biodegradabilidad, envejecimiento UV, ensayos químicos (FTIR, TGA) y visuales (SEM) para tener una caracterización completa de los TPS reforzados y elegir la formulación más adecuada. Los bioplásticos son más caros en comparación con los plásticos petroquímicos convencionales respaldados por amplia literatura en el tema. Sin embargo, este valor es compensado por la menor cantidad de gases de efecto invernadero aprovechando el CO₂ proveniente de la biomasa, lo que permite restablecer un equilibrio basado en economía circular; así también, por las diferentes alternativas de reciclado o disposición de los residuos, ya sea por procedimientos aeróbicos o anaeróbicos [1].

Agradecimientos: Al Instituto de Tecnología Celulósica (ITC) FIQ-UNL por la colaboración en los ensayos mecánicos. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca doctoral para realizar la investigación.

Referencias

- [1] E. Offiong, et al. 2016. Preparation and characterization of thermoplastic starch from sweet potato, *7 International Journal of Scientific & Engineering Research*.
- [2] M. Xiaofei, Y. Jiugao. 2004. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch, *Carbohydr. Polym.* 57 (2), 197-203.
- [3] C. Bastioli. 2001. Global status- production of biobased packaging, *Starch/Stärke*: 53 (8), 351-355.
- [4] M. Zhai, F. Yoshii, y T. Kumeb. 2003. Radiation of starch-based, *Carbohydr. Polym.* 52(3), 311-317.



INFLUENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE MONTMORILLONITA EN LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA DE BIOPOLÍMEROS A PARTIR DE ALMIDÓN DE *IPOMOEA BATATAS L.*

M. Gutiérrez⁽¹⁾, M. Medina Pérez⁽¹⁾, B. Cosatti⁽¹⁾ y G. Corbino⁽²⁾

(1) Laboratorio de Biopolímeros, Grupo de Biotecnología y Nanotecnología Aplicada. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Delta, San Martín 1170, Campana, Buenos Aires, Argentina.

(2) Laboratorio de Antioxidante, INTA Estación Experimental San Pedro, ruta 9 km 170, San Pedro, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mgutierrez@frd.utn.edu.ar

Tópico: T4 Materiales compuestos. **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

Los polímeros biobasados son de interés debido a su sencillez de fabricación, degradabilidad y bajo costo. En este trabajo se sintetizaron biopolímeros a partir de almidón de batata con la adición de nanorellenos derivados de arcillas en distintas proporciones como estrategia para mejorar sus propiedades fisicoquímicas. El agregado de montmorillonita nanoparticulada (MMT) generó una disminución de la permeabilidad al vapor de agua y del espesor de las películas, provocando cambios en el color. Las imágenes de micrografía mostraron modificaciones de la morfología de la superficie con contenido de MMT. Todos los espectros mostraron patrones de absorbancia IR similares.

El empleo de películas biobasadas es una gran oportunidad para reducir el consumo masivo de plásticos derivados del petróleo. Estos materiales son amigables con el medio ambiente, de un menor costo económico y biodegradables [1]. Las películas sintetizadas a partir de almidones no presentan las propiedades mecánicas y de barrera que poseen los plásticos. El agregado de nanorellenos puede mejorar las propiedades del almidón obteniéndose un material con mayor resistencia mecánica y acorde a los requerimientos de la industria [2]. Por lo tanto, los objetivos de este trabajo fueron sintetizar películas biopoliméricas a partir de almidón de batata y nanoarcillas y determinar cómo estas afectan la permeabilidad al vapor de agua, la matriz polimérica, aspecto óptico y el espesor. Se utilizó como materia prima el descarte de la producción agraria de la región, con el propósito de disminuir los desechos orgánicos que no tienen disposición final adecuada, tomando el concepto de economía circular.

Se sintetizaron películas biopoliméricas de almidón de batata por el método casting [3], con la adición de distintos porcentajes de nanopartículas de montmorillonita (MMT), la cual provee al material mejoras en sus propiedades [4]. La síntesis consistió en la dispersión del precursor (almidón 3% p/p) y su calentamiento durante 20 minutos a 80°C. Luego se adicionó 3% (p/p) de glicerol como plastificante y se agitó durante 5 minutos a 80°C. Se probaron distintas concentraciones de montmorillonita (MMT), 0 (A0); 0,05 (A1); 0,1 (A2); 1,0 (A3) y 1,5% (A4) p/p en base de almidón, obteniéndose 5 tipos muestras. La solución filmogénica se sonicó durante 30 minutos y se calentó en baño maría a 100°C durante 30 minutos hasta su gelatinización. Las muestras se vertieron en placas de vidrio y se colocaron en horno de secado a 40°C durante 48h. Las películas con diferentes proporciones de MMT se prepararon por triplicado.

El ensayo de permeabilidad al vapor de agua se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM E96 y el trabajo [5] con algunas modificaciones. El método empleado es el de desecante, donde la película de prueba se selló en una placa que contiene en su interior como desecante cloruro de calcio anhídrido, el conjunto se coloca en una atmosfera controlada. Se realizaron pesadas periódicas determinando un tiempo de muestreo de 15 minutos, el aumento de peso en el conjunto determina la masa de vapor transferida al desecante a través de la película evaluada. Este procedimiento se realizó por triplicado para cada muestra con distinta proporción de MMT y se tomaron 10 mediciones de muestreo cada 15 minutos, lo cual asegura la confiabilidad de los resultados.

El color superficial del bioplástico se determinó usando un colorímetro Minolta (CR400 Osaka, Japón), registrándose las coordenadas L^* a^* b^* de la escala CIE y registrándose los parámetros luminosidad (L), chroma (C^*) y tono o hue (h). El espesor de las muestras se midió con un micrómetro, realizando

mediciones por triplicado. Se obtuvieron imágenes de micrografía óptica donde se observa el cambio de la morfología de la superficie con contenido de MMT. Se utilizó espectrofotometría infrarroja (FTIR) para estudiar la interacción entre la película matriz y la MMT.

Este trabajo muestra que el aumento de porcentaje de MMT disminuye la permeabilidad de vapor de agua, como sería esperado, mejorando las propiedades mecánicas del material biopolimérica (tabla 1). El agregado de MMT provoca cambios en el color de las películas. L y h disminuyen al aumentar la concentración de MMT, mientras que C* aumenta. Los films con mayor contenido de MMT resultaron ser de menor espesor (0% de MMT con un espesor de 0,46 mm, 1,5% de MMT con un espesor de 0,34 mm) (tabla 1). Se obtuvieron imágenes de micrografía óptica donde se observa el cambio de la morfología de la superficie de cada muestra con contenido de MMT. Todos los espectros mostraron patrones de absorbancia IR similares. Estos resultados estarían indicando no haber cambio estructural para las distintas películas ni interacción entre los compuestos nanoparticulados de MMT con los grupos funcionales de la película de almidón (Figura 1).

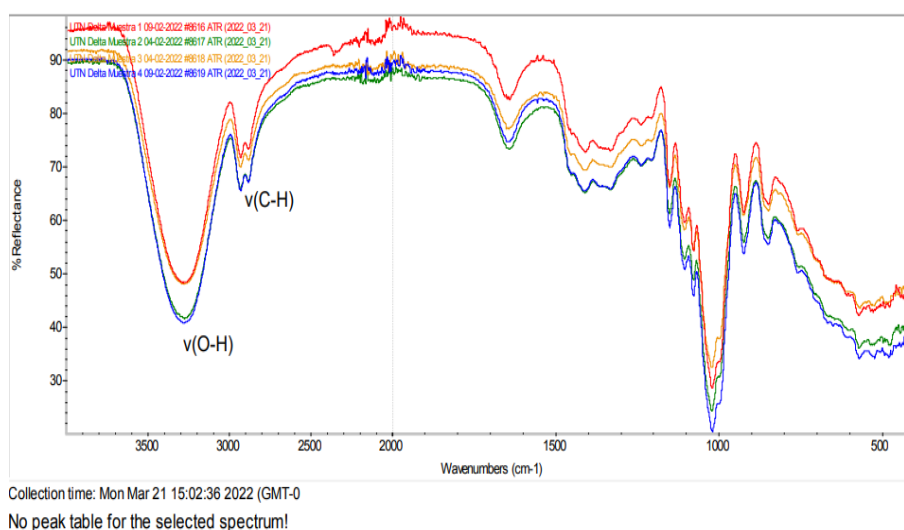


Figura 1. Espectros infrarrojos de las diferentes muestras obtenidos por ATM (Attenuated Total Reflectance).

Muestras	MMT(%)	Espesor (mm)	Colorimetría (CIELAB)			Permeabilidad vapor de agua
			L	C*	Hº	
A0	0	0,46	55,15	69,28	40,08	4,20396E-11
A1	0,05	0,40	75,18	19,80	91,62	3,43142E-11
A2	0,1	0,37	68,13	22,95	89,54	2,11597E-11
A3	1	0,35	62,56	27,65	85,4	8,44281E-12
A4	1,5	0,34	42,76	43,25	32,77	9,90812E-12

Tabla 1. Variación del espesor, de los parámetros de color y de permeabilidad de vapor de agua con las diferentes concentraciones de MMT.

Es relevante estudiar la permeabilidad de vapor de agua de las películas biobasadas, dado que una de sus aplicaciones más prometedoras es como envoltorio de alimentos, por lo que este parámetro debe conocerse y ser lo más pequeño posible. El agregado de MMT además generó cambios en los parámetros de color y en el espesor.

Agradecimientos:

PID UTN código MSPPADE0008227 “Nanotecnología aplicada a envases biodegradables”. 2020-2022 Programa de INTA "Actividad PD 0153 Desarrollo de Tecnologías Innovativas para la Transformación y la Preservación de Alimentos". 2020- 2023.

Referencias

- [1] López-García, F. y.-M. (2015). Películas biopoliméricas: aplicaciones para envases y otros productos. En *Tendencias de innovación en la ingeniería de alimentos*. Omnia Publisher SL. Barcelona, España, 9-36.
- [2] Cyrus, V. P. (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 55-63.
- [3] Shen, X. L. (2010). Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocolloids - Elsevier*, 285–290.
- [4] Graciela B. Corbino, M. G. (2020). Películas nanoestructuradas a partir de polímeros de batata (*Ipomoea batatas* L) Desarrollo de películas biodegradables para uso en alimentos, con posible aplicación en otras áreas de la agricultura. Memoria dinámica de estrategias de la EEA San Pedro. Año 2020. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, 76-77.
- [5] SLAVUTSKY, A. M. (2012). Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. *Brazilian Journal of food technology*, 208-218.

FABRICACIÓN DE FILAMENTO DE PA6 REFORZADO CON 40 % DE FIBRA DE CARBONO PARA APLICACIONES EN MANUFACTURA ADITIVA POR FDM

M. Aragonés^{*(1,2)}, **C. del Río**^(1,2), **C. Roure**⁽¹⁾, **P. Lerman**⁽³⁾ y **R. Lucci**⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) Departamento de Compuestos de Carbono, Technische Universität München, Boltzmannstraße 15, 85748 Garching bei München, Alemania.

(3) MAHLE Argentina S.A., Bv. Sta. Fe 2350, Rafaela, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico: maguiragonex@gmail.com

Tópico: T4 Materiales compuestos. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

Este trabajo expone un proceso para la fabricación de filamento de material poliamida 6 (PA6), reforzada con 40 % de fibra de carbono. El proceso de obtención empleado fue la extrusión a partir de pellets de PA6 con fibra de carbono, empleado para los procesos tradicionales de manufactura de materiales compuestos. El desarrollo de este filamento, tiene como finalidad la obtención de un material para ser posible de procesar mediante manufactura aditiva con la tecnología Fused Deposition Modeling (FDM). Para ello, se estudiaron las variables y fijaron distintos parámetros de extrusión, tales como temperatura, velocidad y diámetro de extrusión. Por último, a fin de evaluar las cualidades del filamento, se efectuaron pruebas de impresión 3D por FDM.

Conforme aumentan las necesidades del ser humano en disponer de soluciones tecnológicas cada vez más exigentes, también surge la necesidad de disponer de nuevos materiales que ofrezcan cada vez mejores prestaciones. Así, surge la necesidad de obtener nuevos materiales, que llamaremos genéricamente materiales compuestos; los cuales deben ser capaces de combinar las propiedades de sus componentes, logrando mejores resultados a que si estos actuaran por separado. Del mismo modo, las tecnologías de impresión 3D o manufactura aditiva empleadas en ingeniería, se encuentran en constante evolución; siendo un método alternativo de producción de piezas volumétricas que se ajustan a las necesidades de las diferentes áreas de la industria [1-3].

En el presente trabajo se buscó experimentar con ambas tecnologías y sus respectivos avances, es decir, el desarrollo de nuevos materiales aptos para la manufactura aditiva, así como la impresión de un producto con características innovadoras, trasladando las barreras de la ingeniería tradicional.

Mediante la utilización de PA6, una poliamida, reforzada con 40 % de fibra de carbono, se obtiene un material de buenas características y propiedades para su posterior impresión 3D [2]. El objetivo del estudio, radica en la obtención del filamento adecuado, a partir de pellets de 5 x 2 mm del material mencionado, mediante el método tradicional de extrusión. Las etapas del proceso estudiado se esquematizan en la fig. 1.



Figura 1: Esquema general del proceso.

El proceso comenzó con el secado de los pellets de PA6 durante un tiempo de 10 hs a 80 CC. Esto se debe a su alta y perjudicial capacidad de absorción de humedad, lo cual incide directamente en las propiedades del producto final. Una vez acondicionada por secado, la materia prima conformada por pellets con 40 % de fibra de vidrio, es empleada en la etapa de extrusión. El proceso de extrusión se lleva a cabo en un dispositivo 3Devo® Composer.

La determinación de las condiciones óptimas para lograr el diámetro preestablecido de 1,75 mm, se realizaron mediante un diseño de experimentos (DOE), en el cual se establecieron los parámetros con sus respectivos niveles. Los parámetros analizados fueron la temperatura de los calentadores (grupo 1 y grupo 2) (fig. 2) y la velocidad del tornillo [3]. Los niveles de los parámetros establecidos se detallan en la tabla 1.

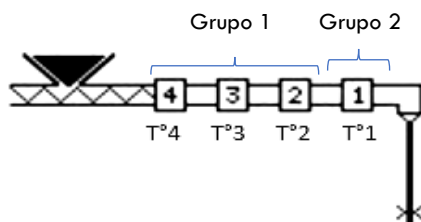


Figura 2: Configuración de calentadores en extrusora 3Devo® Composer.

Parámetros	Abreviación	Unidad	Niveles
Calentador 1	H1	CC	280; 300
Calentador 2	Hs	CC	270; 290
Velocidad	Vel	rpm	6; 8

Tabla 1: Parámetros con sus respectivos niveles.

Con los valores definidos, se realizaron 11 pruebas. Se midieron las variaciones de diámetro del filamento obtenido en tiempo real, con una tolerancia de +/- 0,05 mm y detectando a qué velocidad y temperatura se lograron los diámetros más cercanos en dicha tolerancia, preestablecida inicialmente en 1,75 mm. La extrusora consta de un sensor óptico con una medición precisa del diámetro entre 0,5 mm y 3,0 mm con precisión de 43 micras

Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 2.

Exp	Exp	Run	Calentador 1 (°C)	Calentadores (°C)	Velocidad (rpm)
1	N1	5	280	270	6
2	N2	9	300	270	6
3	N3	7	280	290	6
4	N4	11	300	290	6
5	N5	10	280	270	8
6	N6	4	300	270	8
7	N7	6	280	290	8
8	N8	8	300	290	8
9	N9	2	280	270	6
10	N10	3	280	270	6
11	N11	1	280	270	6

Tabla 2: DOE 2² según parámetros y niveles definidos.

Tres pruebas fueron consideradas como aptas, donde los valores de diámetro se encuentran dentro del rango estipulado. Éstas, se encuentran señaladas como Exp 6, Exp 4 y Exp 8 en la fig. 3.

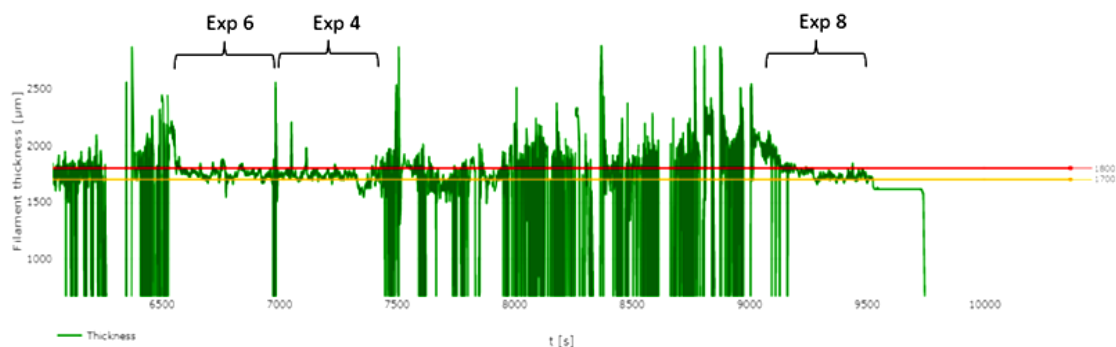


Figura 2: Gráfico de medición continua del diámetro en función del tiempo.

Referencias

- [1] Ning F, Cong W, Qiu J, Wei J, Wang S. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Composites Part B* 2015; 80: 369–78. doi:10.1016/j.compositesb.2015.06.013.
- [2] Sebastian. G (2021) Untersuchungen zur Filamentherstellung von recyceltem PA6 für das Fused-Filament-Verfahren (FFF) [Tesis de maestría no publicada]. Technische Universität München.
- [3] Kerschl. M (2020) Untersuchung und Validierung der Filamentherstellung für die additive Fertigung [Tesis de maestría no publicada]. Technische Universität München.

Procesamiento y Caracterización de Materiales





MÉTODOS DE INSPECCIÓN, ENSAYOS, ANÁLISIS Y ESPECIFICACIONES PARA PROLONGAR LA VIDA UTIL EN SERVICIO DE ACUMULADORES DE ENERGÍA SOLAR TÉRMICA (AEST)

S. Farías Padilla^{*(1,2)}, **J. Baldo**^(1,2), **J. Costa**^(1,2), **N. Ártico**^(1,2), **J. Gozálvez**^(2,3), **A. Domínguez**^(2,4), **G. Garrido**⁽⁵⁾

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) Departamento de Materiales Centro, Sub-Gerencia Operativa Región Centro, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Ciudad Universitaria, Avda. Vélez Sarsfield 1561, Córdoba, Argentina.

(3) Departamento de Materiales, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ingeniería, Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Avda. Vélez Sarsfield 1561, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(4) Departamento de Mecánica Centro, Sub-Gerencia Operativa Región Centro, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Ciudad Universitaria, Avda. Vélez Sarsfield 1561, Córdoba, Argentina.

(5) Departamento de Química Analítica y Residuos Urbanos, Sub-Gerencia Operativa Región Centro, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Ciudad Universitaria, Avda. Vélez Sarsfield 1561, Córdoba, Argentina.

*Correos Electrónicos: tfarias@inti.gob.ar - sergio.farias.padilla@mi.unc.edu.ar

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

En este trabajo se presenta una descripción de los métodos de inspección, análisis y ensayos que deberían ser utilizados en la fabricación, montaje y mantenimiento de los equipos de Energía Solar Térmica, para prolongar la vida útil en servicio. En la fabricación se debe certificar el material “304 L”, controlar el diseño y la protección catódica. Durante el montaje se debe tener en cuenta la instalación del equipo como el buen funcionamiento de los componentes del sistema, y en el mantenimiento es fundamental la verificación de la protección catódica, presencia de incrustaciones/sarro, y comprobar pérdidas de agua mediante un ensayo de hermeticidad.

Resumen

Para la fabricación de los acumuladores actualmente se utilizan chapas de 0,4 mm de espesor de acero inoxidable austenítico del tipo 304 L soldado. Este tipo de acero inoxidable presenta una muy buena resistencia a la corrosión generalizada, pero puede presentar Corrosión localizada [1] por Picaduras “Pitting”, Rendijas “Crevice”, Inducida Microbiológicamente MIC y fisuras por Corrosión Bajo Tensión “Stress Corrosion Cracking” SCC. El mecanismo de deterioro en la mayoría de los equipos fallados es por corrosión bajo tensión [2], un fenómeno en que actúan simultáneamente tensiones de tracción (acción mecánica) en un medio corrosivo (acción química), en este caso en particular en una solución acuosa, ligeramente ácida y en presencia de cloruro [3].

En la fabricación se debería certificar el material o caracterizarlo mediante análisis químico, para conocer la composición química y ensayos de tracción para determinar las propiedades mecánicas del material para corroborar que se trata de un acero inoxidable austenítico del tipo 304 L, verificar el diseño con la memoria de cálculo [4], condiciones de trabajo y verificando la protección catódica con ánodos de sacrificio [5], especificando ánodos de magnesio, del tamaño según la geometría y capacidad del tanque, con un extremo roscado de bronce o de acero inoxidable, que son materiales conductores y resistente a la corrosión.

Tanto fabricantes nacionales como extranjeros deben certificar sus equipos de EST según la resolución 520/18 de la Secretaría de Comercio del Ministerio de la Nación, luego de realizar una serie de ensayos de acuerdo con la norma IRAM 210015-1 [6], ensayos realizados por el grupo de Energía Solar Térmica del INTI.

En el montaje se debería verificar la correcta instalación del equipo, el adecuado funcionamiento del tubo de venteo, tanque compensador, resistencia eléctrica y prestar atención en la existencia tanto de bombas de presurización como de válvulas de retención en el sistema, durante esta etapa se debería realizar una minuciosa inspección del sistema de protección catódica por ánodos de sacrificio, ya que es la principal protección a la corrosión localizada de los aceros inoxidables austeníticos. Para garantizar el sistema de protección catódica se debe testear el contacto eléctrico del ánodo de magnesio y la rosca

metálica de bronce (Figura A), y luego de colocado, el contacto eléctrico entre el ánodo y el tanque metálico de acero inoxidable a proteger, midiendo la conductividad mediante un multímetro.



Figura A: medición de la conductividad del contacto eléctrico del ánodo de magnesio y la rosca de bronce de $\frac{3}{4}$ ", mediante un multímetro.



Figura B: inspección de la superficie interna de un tanque de ac. inox, 304 de EST, morfología de fisuras por SCC.



Figura C: fisuras típicas de SCC sobre la superficie interna del tanque reveladas con líquidos penetrantes.

Recomendamos hacer un mantenimiento preventivo al año de la instalación del equipo y luego, si no hay dificultades, reiterarlo cada dos años. Realizar mediante ensayos no destructivos END [7] una inspección interna del equipo (sacando los tubos) para ver la morfología del ataque corrosivo (Figura B), el estado del ánodo de magnesio y evaluar su posible recambio, verificar la conductividad eléctrica por medio de un multímetro, en este caso colocando un borne sobre el ánodo y el otro sobre el cuerpo cilíndrico, examinar la presencia de incrustaciones/sarro y detectar pérdidas/fugas de agua mediante un ensayo de hermeticidad, y en caso que se verifique que la pérdida no proviene de ninguna de las conexiones, existe una probabilidad muy alta que sea a través de fisuras por corrosión bajo tensión (Figura C), inhabilitando al equipo porque el deterioro avanzará con el tiempo y por otra parte la aislación húmeda reducirá notablemente el rendimiento térmico del equipo. Además, aconsejamos realizar un análisis del agua para determinar si es propensa a generar incrustaciones/sarro midiendo la conductividad y si es ligeramente ácida, midiendo el pH con un papel colorimétrico.

Analizando los mecanismos de deterioro en los equipos de energía solar térmica y realizando una casuística de análisis de falla [8] pudimos determinar cuáles son las posibles causas fundamentales de falla "mantenimiento predictivo".

Con la finalidad de evitar futuras anomalías e imprevistos proponemos realizar en forma programada y periódica una serie de análisis, ensayos y métodos de inspección "mantenimiento preventivo".

En caso de presentar fisuras y determinar que se trata de un proceso de corrosión bajo tensión, aconsejamos sacarlo de servicio al equipo por no tener reparación y no poder poner en condiciones de funcionamiento "mantenimiento correctivo".

Por tal motivo es de vital importancia solicitar las especificaciones del fabricante, realizar una sistemática inspección durante el montaje de toda la instalación del acumulador de energía solar térmica y en el mantenimiento preventivo realizar una inspección periódica del equipo, del sistema de protección catódica y en particular de pérdidas/fugas de agua para prolongar la vida útil y en el caso de presentar fisuras debido a un proceso de corrosión bajo tensión sugerimos inhabilitar al equipo.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Energía Solar Térmica EST del INTI Buenos Aires, a la Cámara de la Industria Energética de Córdoba CADIEC, la Cámara Argentina de Fabricantes de Equipos de Energía Solar Térmica CAFEEST, a las empresas SOLENAR, FEBO ASOMA, FAME S.A., y al personal de los departamentos de Materiales, Mecánica, Química Analítica y Residuos Urbanos, Mantenimiento y al Laboratorio de Calibraciones y Mediciones Eléctricas del Centro INTI en Córdoba, con competencias en diseño, construcción, inspección de equipos, caracterización de materiales y estudio de mecanismos de deterioro de materiales.

Referencias

- [1] Domínguez y J. Baldo, Mecanismos de deterioro en acumuladores de Energía Térmica Solar EST, Seminarios INTI organizado con la Cámara de la Industria Energética de Córdoba CADIEC, Córdoba, 2020.
- [2] J. Costa, J. Gozalvez, J. Baldo y A. Domínguez, Falla prematura de un acumulador de energía solar térmica AEST, Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnologías de Materiales JIM2023, FRC-UTN, Córdoba, 2023.

- [3] J. Baldo, Módulos “Mecanismo de Deterioro” y “Tratamiento de agua en calderas” del Curso de Inspección de Calderas y Recipientes a Presión desarrollado por el INTI del Programa de la Junta Nacional de Calderas y Recipientes a Presión.
- [4] Domínguez, Módulo “Normas de fabricación y reparación del Código ASME” del Curso de Inspección de Calderas y Recipientes a Presión desarrollado por el INTI del Programa de la Junta Nacional de Calderas y Recipientes a Presión.
- [5] Protezione catodica. L. Lazzari y P. Pedferri, Sienza e Tecnica dei Materiali.
- [6] Norma IRAM 210015- Resistencia al impacto, resistencia a la presión interna, pérdida térmica y fluido caloportador.
- [7] J. Gozalvez, Módulo “Métodos de Inspección del Código NBIC” del Curso de Inspección de Calderas y Recipientes a Presión desarrollado por el INTI del Programa de la Junta Nacional de Calderas y Recipientes a Presión.
- [8] Domínguez y J. Baldo, Mecanismos de deterioro en acumuladores de Energía Térmica Solar EST, Seminarios INTI organizado con la Cámara Argentina de Fabricantes de Equipos de Energía Solar Térmica CAFEEEST, Córdoba, 2020.

RENOVACIÓN DE UN HORNO PARA CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES

A. Fariñas⁽¹⁾, C. Anello⁽¹⁾, L. Attorresi⁽¹⁾, R. Sanabria⁽¹⁾, H. Yevara^(2,3), F. Saldaña^(2,4), C. Rivero^(2,5)

(1) Daño por Radiación, Comisión nacional de energía atómica, Centro Atómico Constituyentes, Buenos Aires, Argentina.

(2) Pasantes de verano 2023 Instituto Sabato

(3) Ingeniería mecánica, Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Juan XXIII y Ruta Prov. 4, Lomas de Zamora, Buenos Aires, Argentina.

(4) Ingeniería electrónica, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, Buenos Aires, Argentina.

(5) Ingeniería ambiental, Universidad Nacional de San Martín, Av. 25 de Mayo 1169, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Correo Electrónico: axelfarinas@cnea.gov.ar

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Parte de las actividades que se realizan en la división daño por radiación en CNEA incluye el estudio del endurecimiento por irradiación, el cual se lleva a cabo mediante el uso de monocristales. Se propuso, como proyecto de pasantía de verano 2023, rediseñar el horno con el cual se producirían los monocristales. En base a los cálculos de diseño, se fabricó y se caracterizó el horno. Como continuidad del trabajo, finalizada la pasantía, se realizaron las primeras crecidas de monocristales de cobre, para dar paso a los subsiguientes estudios de endurecimiento por irradiación en el Reactor RA-1.

1. Introducción

Como puede observarse en la Figura 1, nuestro equipo está integrado por las siguientes partes:

1. Un circuito de bombeo y atmósfera inerte: Tubo de mulite, bomba mecánica de vacío, bomba difusora de vacío, un tubo de Ar (Argón), elementos medidores y tuberías de conexión
2. Un circuito de calentamiento: Horno y regulador de temperatura que mantiene la temperatura estipulada
3. Un circuito de tracción: Es aquel que cuenta con un carro que soporta al horno en movimiento ascendente o descendente. El motor es quien transmite el movimiento del carro mediante un alambre solidario a ambos.

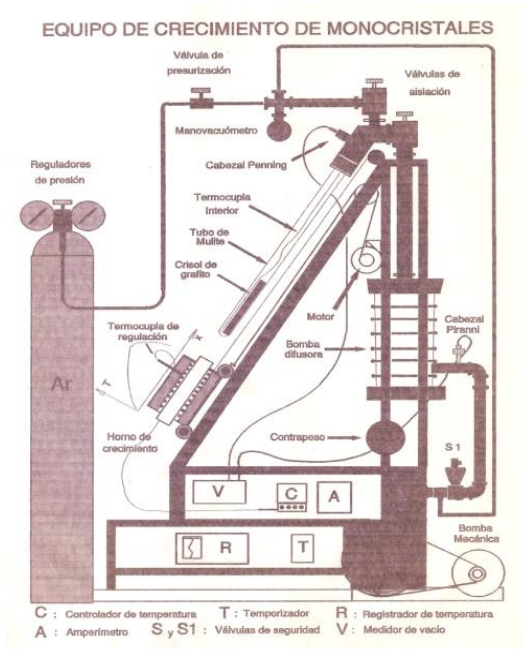


Figura 1: Esquema del equipo de crecimiento de monocristales.

Debido a que el equipo se encontraba sin uso desde hace un tiempo y, al no respetar la curva de secado antes de utilizarlo, se produjo un corto en la bobina. Se presentó, entonces, como proyecto para la pasantía de verano 2023, la tarea de re-diseñar y reparar el horno. En esta experiencia de fabricación de monocristales utilizamos cobre, el cual fue almacenado enrollado hasta el momento de su preparación para el proceso de crecimiento de monocristales utilizando una variación del método Bridgman-Stockbarger. Este método de crecimiento de monocristales implica calentar el material policristalino contenido en un envase o crisol sobre su punto de fusión y, lentamente, enfriarlo a partir de un extremo donde ha de localizarse un cristal o semilla de orientación conocida o desconocida con orientación al azar. El material de un solo cristal se forma progresivamente a lo largo de la longitud del envase. Como se puede apreciar en la Figura 2, el proceso se realiza en una geometría horizontal o vertical. Sin embargo, en nuestro caso, al ser una modificación, esta se encuentra inclinada/ apartada 30° de la vertical.

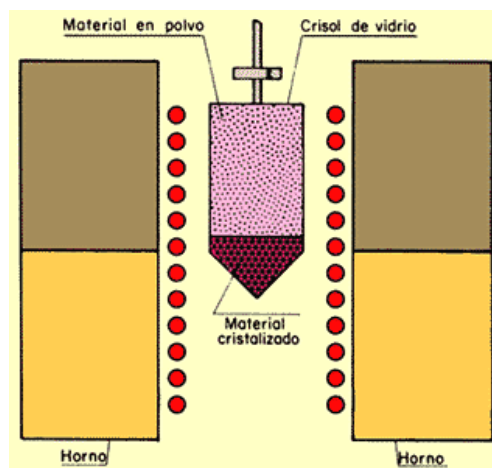


Figura 2: Esquema del método Bridgman-Stockbarger.

2. Metodología

Nuestra primera tarea fue la de retirar el horno del lugar para poder realizar el desarmado y la limpieza del tubo de alúmina. Para ello se le hizo un pulido seguido de un decapado con ácido clorhídrico y ácido nítrico. Se realizó el bobinado y la fijación del mismo al tubo con cemento de alúmina. Luego se lo instaló en el compartimiento para el núcleo, lo centramos y ajustamos para que, al pasar la termocupla por el interior, no se dañe el tubo cerámico del horno. Para trazar las curvas de potencia y los perfiles de temperatura se diseñó un circuito para energizar el horno y, utilizando una termocupla fija y otra que desplazábamos cada 2 cm al obtener el valor de la temperatura en esa posición, obtuvimos la variación de la temperatura en función de la posición del cilindro a diferentes valores de tensión. Se enderezó una varilla de cobre que luego se cortó en muestras de 10cm de largo y se las dejó reposar en una solución de agua y ácido nítrico para eliminar las impurezas. Una vez cargado con el material a fundir, se introdujo el crisol en el tubo de mulite, y luego se le practicó vacío. Mediante las bombas mecánica y difusora se cumple con el objetivo de eliminar el oxígeno, la humedad ambiente y realizar finalmente un desgasado del crisol y de la carga metálica de alta pureza. Luego, y antes de iniciar el proceso, se debe generar la atmósfera inerte con la incorporación de Argón (Ar).

Se puso en funcionamiento el equipo y se dejó para que apague de forma automática al llegar al final del recorrido. Al extraer la muestra, se preparó la máquina de corte con hilo embebido en ácido nítrico, para obtener las muestras que van a ser irradiadas en el reactor y luego estudiadas mediante ensayos de tracción.

EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SOLDADURA SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECARGUES DE ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX

I. Pavicic^{*(1)}, J. Martinez^(1,2), S. Zappa^(1,3), H. Svoboda^(1,3,4), H. Pérez⁽¹⁾

- (1) Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz Nº 5445 (1650) San Martín Provincia de Buenos Aires, Argentina.
(2) Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Lomas de Zamora (FI-UNLZ), RUTA 4 Km 2 (1832) Lomas de Zamora, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
(3) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290 (1425) CABA, Argentina.
(4) Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires (FI-UBA), Av. Paseo Colón 850 (1063) CABA, Argentina

* Correo Electrónico (autor de contacto): idpavicic@gmail.com

Tópicos: T5 Procesamiento y caracterización; **Categoría:** C1. Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

La soldadura de recargue está asociada a la deposición superficial de material y es utilizada en la fabricación y reparación de equipos. Las propiedades del recubrimiento dependen de la composición química y de la microestructura, la cual a su vez es función del procedimiento de soldadura. El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto del calor aportado y la cantidad de capas del recargue de acero inoxidable dúplex sobre la composición química, la microestructura y la dureza, y su impacto sobre la resistencia a la corrosión. Para tal fin, se soldaron cupones de recargue donde se trazaron curvas de polarización en solución una de 35 g/L y DL-EPR en una solución H₂SO₄ de 0,55 M y KSCN de 0,01 M.

Los aceros inoxidables dúplex (DSS) están constituidos principalmente por ferrita y austenita, donde el equilibrio microestructural de ambas fases garantiza las mejores propiedades, en particular la resistencia a la corrosión. Estos aceros y sus soldaduras son ampliamente utilizados en las industrias químicas, del gas y petróleo. Los ciclos térmicos generados durante el proceso de soldadura alteran el equilibrio de fases y sus propiedades. En condiciones de ambientes normales, los DSS generan una película pasiva enriquecida en Cr, Ni y Mo, la cual garantiza la alta resistencia a la corrosión [1]. La resistencia a la corrosión por picado en un DSS depende de una gran cantidad de variables como: la relación austenita/ferrita, la composición química de ambas fases y la presencia de compuestos intermetálicos [2]. La diferencia de composición química entre las fases de ferrita y austenita pueden afectar grandemente la resistencia a la corrosión. Varios autores [1,3] han reportado una disolución selectiva de la ferrita en medios ácidos asociada al efecto de cupla galvánica, donde la fase más noble tiende a ser la austenita. Para medir dicha resistencia y evaluar las características de la película pasiva se utilizaron técnicas electroquímicas.

Se soldaron seis cupones de soldadura de recargue, sobre una chapa de acero comercial de bajo carbono mediante el proceso de soldadura semiautomático con protección gaseosa (GMAW). A fin de variar el aporte térmico (0,6; 1,2; 1,8 kJ/mm), se emplearon, en todos los casos, los mismos parámetros eléctricos (30 V y 200 A) modificando únicamente la velocidad de soldadura (3,1; 5,5; 9,4 mm/s), de manera de generar diferentes velocidades de enfriamiento. El consumible empleado fue un alambre macizo de 1,2 mm de diámetro y el gas de protección fue Ar+20%CO₂. Además, se analizó el efecto de la cantidad de capas, realizándose probetas con una y dos capas. Se realizaron cortes transversales para la caracterización macro y microestructural. En la superficie de cada recargue se midió la composición química mediante espectrometría de emisión óptica y se determinó la dilución química, siendo ésta la relación entre la composición química medida experimentalmente y la reportada por el fabricante. Se realizó la cuantificación microestructural de ferrita por medio de metalografía cuantitativa. Se tomaron al menos cinco valores de dureza Vickers con 1 kg de carga reportándose los valores promedio para cada condición. A fin de caracterizar el comportamiento frente a la corrosión, se realizaron mediciones electroquímicas de voltametría cíclica en contacto con soluciones de 35 g/L de NaCl, y reactivación potenciocinética de lazo doble (RE-LD) en soluciones de 0,55 M de H₂SO₄ con 0,01 M de KSCN. Para ello, se utilizó un potenciostato/galvanostato marca Autolab, modelo 302N, y una celda electroquímica de apoyo por el método de jeringa y gota. Todas las mediciones electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente y condiciones de aireación normal.

En la Tabla 1 se resumen los resultados de la dilución química, el contenido de ferrita y la dureza y la PREN.

Cupón	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Dilución química (%)	PREN
D1B	18,6	7,6	2,5	19	28,9
D1M	19,8	8,2	2,7	13	31,1
D1A	21,3	8,7	2,9	6	33,7
D2B	21,0	8,7	2,9	8	33,1
D2M	21,7	8,8	3,0	5	34,1
D2A	22,2	9,0	3,1	2	35,2

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3 \%Mo + 30 \%N - Mn$$

Tabla 1: Resumen de resultados. Identificación de los cupones: D: DSS; 1 o 2: Capas; B: bajo; M: medio; A: alto; resultados.

La dilución osciló entre 2 % y 19 %. Este hecho es un dato relevante dada la importancia de la composición química en la formación de la microestructura [4]. El contenido de austenita fue mayor que el de ferrita para todos los recargues. Está reportado que, al disminuir la velocidad de enfriamiento, como consecuencia del aumento del calor aportado, se obtiene un mayor tiempo de transformación de ferrita en austenita; mientras que, una disminución en la dilución, aumenta el contenido de ferrita.

En cuanto a los valores de dureza, no se encontraron grandes variaciones (40 HV1). Sin embargo, al aumentar el contenido de ferrita, la dureza aumentó. Esto podría estar asociado a la mayor dureza de la ferrita.

Las curvas de la voltametría cíclica realizadas con 35 g/L de NaCl muestran que, en los recargues de una capa, la resistencia a la corrosión por picado aumenta en función al calor aportado, no siendo así en los recargues de dos capas, donde el comportamiento es similar en las tres condiciones estudiadas. Por medio de la técnica de RE-LD, se observó una disolución selectiva de la ferrita con mayores corrientes a menor dilución, sin reactivación observable en ninguno de las muestras ensayadas.

En un análisis más detallado, se puede observar lo siguiente: 1) Los potenciales de picado y las corrientes de pasividad muestran una mayor resistencia a la corrosión en los recargues de dos capas, comparados con los de una capa. Esto podría estar asociado a la menor dilución de dichas probetas; 2) En los recargues de una capa, el aumento del calor aportado genera una disminución de la dilución química, aumentando el contenido de ferrita, como así también la resistencia a la corrosión por picado; 3) Se demostró que el PREN es un parámetro a tener en cuenta, ya que acompaña la tendencia de los resultados de las curvas de polarización.

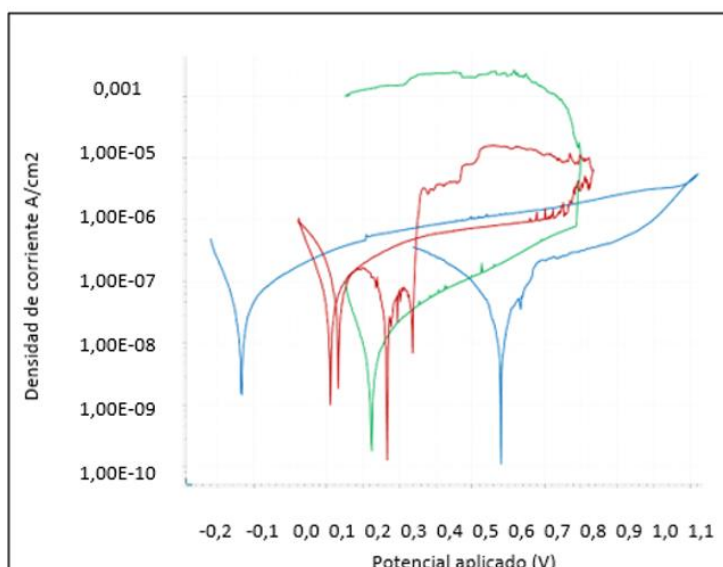


Figura 1: Curvas de polarización, Azul D1A, Rojo D1M, Verde D1B.

Agradecimientos: Los autores agradecen a BOHELER Argentina por la provisión del consumible utilizado, AIR LIQUIDE Argentina por la donación de los gases de soldadura, a ESAB-CONARCO Argentina por los análisis químicos.

Referencias

- [1] T. Bellezze, et al., Study of stainless steels corrosion in strong acid mixture. Part II: anodic selective dissolution weight loss and electrochemical impedance spectroscopy tests, *Corrosion Science*, 2018, 12-21.
- [2] R. N. Gun. English, Duplex stainless steel, microstructure, properties and application, 1997, Woodhead publishing LTD with The Welding Institute.
- [3] W. Tsai, et al., Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless Steel, *Corrosion Science* 2007, 3659-3668.
- [4] P. Paulraj and R. Garg, Effect of welding parameters on pitting behavior of GTAW of DSS and super DSS weldments, *Engineering Science and Technology, and International Journal*, 2016, 1076-1083.

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN SOLDADURAS SEMIAUTOMÁTICAS POR DOBLE ARCO PULSADO DE UNIONES DISIMILES EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS, LEAN DÚPLEX Y DÚPLEX

I. Pavicic*^(1,2), J. Martínez^(1,2), G. Gonzales^(3,4), M. Zalazar⁽⁴⁾, S. Zappa^(2,3), H. Svoboda^(3,4,5), H. Pérez⁽¹⁾

(1) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Provincia de Buenos Aires, Argentina

(2) Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Provincia de Buenos Aires, Argentina

(3) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Ciudad de Buenos Aires, Argentina

(4) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina

(5) Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Ciudad de Buenos Aires, Argentina

* Correo Electrónico: idpavicic@gmail.com

Tópicos: T5 Procesamiento y caracterización; **Categoría:** C1. Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

En los últimos años, la ciencia de los materiales ha trabajado arduamente con el fin de desarrollar materiales con composiciones químicas, microestructuras y propiedades específicas. Por cuestiones de optimización en la selección de los mismos, hoy en día, la industria se encuentra con el desafío de lograr soldaduras sanas con materiales diferentes. A dichas soldaduras se las conoce como soldadura disímil. El objetivo de este trabajo es el de estudiar la evolución microestructural y el comportamiento mecánico de soldaduras disímiles entre chapas de aceros inoxidable austeníticos (AISI 304L), lean dúplex (LDX 2101) y dúplex (DX 2205), mediante el uso del proceso semiautomático con protección gaseosa inerte y arco doble pulsado (GMAW-PP), utilizando como material de aporte un alambre macizo de acero inoxidable dúplex. Para tal fin, se soldaron tres cupones de soldadura (acero austenítico con lean dúplex, acero austenítico con dúplex y acero lean dúplex con dúplex) con arco doble pulsado y se realizaron cortes transversales para la caracterización química y microestructural, empleando espectrometría de emisión óptica, microscopía óptica y electrónica de barrido, respectivamente. Para la caracterización ante la resistencia a la corrosión, se realizaron barridos de curvas de polarización en una solución de 35 g/l. Cl⁻

En la última década, varias de las familias de los aceros inoxidable fueron desarrolladas para mejorar su performance en servicio. Dicho desarrollo y disponibilidad de nuevos materiales, y en la búsqueda de optimizar la correcta selección de mismos, en este último tiempo se está volviendo relevante el concepto de soldadura disímil, por cuestiones económicas. La soldadura disímil está asociada a la soldadura entre aceros diferentes. En este sentido, la soldadura de aceros diferentes es más desafiante que la de aceros similares, por las diferencias en las composiciones químicas y microestructuras (con diferentes coeficientes de expansión térmica), lo cual genera zonas con distintas composiciones químicas, microestructuras, tensiones residuales, etc. Esta heterogeneidad de condiciones se ve agravada por la incorrecta selección de los parámetros de soldadura y/o materiales de aporte. En este último tiempo, para lograr depósitos de soldadura de alta productividad y calidad se emplea el proceso de soldadura semiautomático con alambre macizo y gas de protección conocido como GMAW, con corriente pulsada o doblemente pulsada, GMAW-P y GMAW-PP, respectivamente. El objetivo de este trabajo es el de caracterizar metalúrgicamente y ante la resistencia a la corrosión por picado de soldaduras disímiles, entre aceros inoxidable austeníticos, lean dúplex y dúplex, mediante el uso del proceso GMAW-PP con protección gaseosa inerte de argón.

Se soldaron tres cupones de soldadura disímil mediante el proceso semiautomático con doble arco pulsado – GMAW-PP. Los parámetros del doble arco pulsado fue el mismo para los tres cupones, conforme a lo presentado en la Tabla 1, mientras que el material de aporte fue un alambre macizo de 1,2 mm de diámetro que responde a la norma SFA/AWS A5.9 ER2209. La caracterización macroestructural fue realizada con lupa, mientras que la microestructural se realizó mediante microscopías óptica y electrónica de barrido. Además, mediante el empleo de metalografía color y procesamiento digital de imágenes, se determinó el contenido de ferrita en diferentes zonas de la junta soldada. Para la caracterización ante la corrosión por picado se realizaron barridos de curvas de polarización (mediciones cada 2 mm) sobre la línea central del cupón atravesando las diferentes zonas del mismo (metales bases, zonas afectadas por el calor y metales de soldadura). La identificación de los cupones estuvo vinculada con los materiales base

que componen la junta. Para la soldadura disímil entre el acero inoxidable austenítico y lean dúplex: A-L; acero inoxidable austenítico y dúplex: A-D; acero inoxidable lean dúplex y dúplex: L-D. La Tabla 2 muestra la composición química y las propiedades mecánicas de las chapas, determinadas experimentalmente.

GMAW-PP	Tensión (V)	Velocidad alambre (m/min)	CP (A)	TP (ms)	Frecuencia (Hz)	CB (A)	TB (ms)	Calor aportado (kJ/mm)
Pulso primario	32	6	350	2	250	80	0,1	1,3
Pulso secundario	27	4	250	2	170	50	0,3	1,5

Siendo: CP: Corriente Pico; TP: Tiempo Pico; CB: Corriente Base; TB: Tiempo Base

Tabla 1: Parámetros del doble arco pulsado (GMAW-PP)

La Figura 1, muestra las macrografías e imágenes de microscopía óptica de los diferentes cupones soldados (A-L, A-D y L-D). En dichas imágenes, se puede observar parte del metal base (MB), la zona afectada por el calor (ZAC) del mismo y el metal de soldadura (MS) de cada cupón. Además, las diferentes fases microestructurales que caracterizan a los materiales [1] [2].

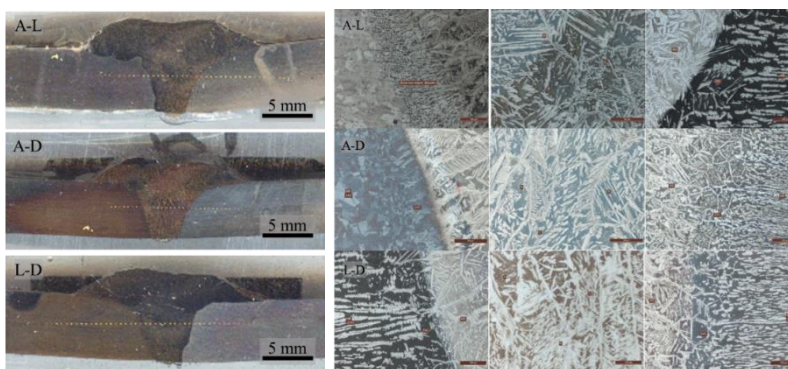


Figura 1: Macro y micrografías de las uniones soldadas, MB: Metal base, ZAC: Zona afectada por el calor, MS: Metal de soldadura.

En la Figura 2, se muestra la resistencia a la corrosión por picado de la muestra A-L barriendo desde la chapa austenítica hasta la zona de fusión con el material de aporte, en la misma se pueden observar la evolución de potenciales de picado y repasivación de la zona estudiada.

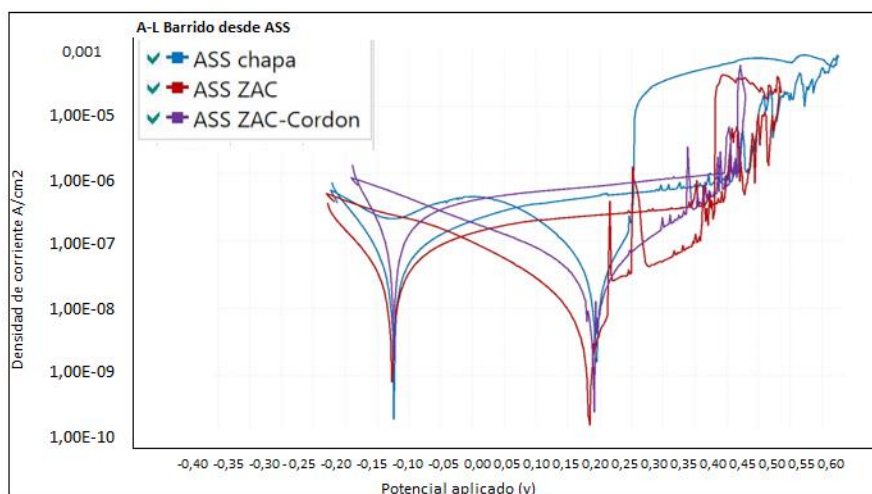


Figura 2: Barrido de curvas de polarización en 35 g/l de NaCl, desde la chapa ASS hasta la zona de fusión con el metal de aporte.

De los barridos de curvas de polarización se puede observar una evolución del comportamiento del material, en el caso de ASS, se observa una mejor repasivación comenzando el barrido desde el metal base, hasta la zona afectada por el calor.

Por otro lado, se observó que solamente el material de aporte, en la condición ASS-LDSS, se ve afectado por la corrosión localizada.

Y finalmente el barrido LDSS, se observa lo opuesto al material ASS, siendo que mientras más cerca del material de aporte, la resistencia a la corrosión localizada disminuye, como así también su capacidad de formar una película pasiva. [3]

Referencias

- [1] Kangazian, J. (2017). Mechanical and microstructural evaluation of SAF 2507 and incoloy825 dissimilar welds. *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 26, pp. 407-418.
- [2] Zappa, S. (2017). Efecto de la Composición Química del Metal de Aporte y del Calor Aportado Sobre la Microestructura y las Propiedades Mecánicas de Juntas Soldadas de Aceros Inoxidables Dúplex. *Soldagem & Inspeção*, vol. 22, pp. 116-128.
- [3] Jagesvar, V. (2016) Dissimilar welding behavior of 22% Cr series stainless steel with 316L and its corrosion resistance in modified aggressive environment. *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 24, pp. 1-10.

SISTEMA DE ADQUISICIÓN Y CONTROL DE TRIBÓMETRO PIN-ON-DISK

L. Quiroga^{*(1)}, M. Molina⁽¹⁾, N. Urbano Pintos^(1,2), V. Martinenko^(1,3), M. Zanin^(1,2)

(1) LEDFS - Laboratorio de Ensayo de Desgaste y Fricción Sólida, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Haedo, París 532, Haedo, Buenos Aires, Argentina.

(2) División Radar Láser, Departamento de Investigaciones en Láseres y sus aplicaciones, Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa, J. B. de la Salle 4397, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina.

(3) Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Av. General Paz 5445, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): lquiroga235@alumnos.frh.utn.edu.ar

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Con el objetivo de adquirir en tiempo real el coeficiente de fricción en un tribómetro pin-on-disk construido en el LEDFS de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Haedo, se diseñó un sistema de adquisición y control que incluye una celda de carga, un sensor óptico para la medición de velocidad de giro y un sensor infrarrojo que indica la variación de temperatura cercana a la zona de contacto. El sistema es capaz de adquirir y graficar las variables en tiempo real. También permite controlar el tiempo de ensayo variación de velocidad de giro y accionamiento de marcha y parada.

El ensayo pin-on-Disk es una técnica utilizada para evaluar parámetros tribológicos, como la fricción (y eventualmente el desgaste) de materiales en contacto deslizante. Este ensayo está basado en la norma ASTM G99 y trata de evaluar las condiciones de contacto en deslizamiento de un pin sobre un disco en rotación [1]. El pin estará en contacto con una fuerza normal a la superficie del disco (Carga), mientras el disco gira a una velocidad determinada (Velocidad), indicado en el esquema de la derecha de la Figura 1. Durante desarrollo del ensayo, es necesario controlar los parámetros involucrados, tales como la velocidad de giro, la carga aplicada y la duración del ensayo. A partir de celdas de carga se determina la fuerza de fricción que permitirá calcular el coeficiente de fricción (COF). Usualmente el desgaste se mide por diferencia de material perdido o disminución de longitud del pin.

Se diseñó y construyó un tribómetro con un motor asincrónico y un variador de frecuencia (VDF) acoplado a través de una correa dentada al eje del soporte de la muestra disco. Por otra parte, el pin se coloca en un soporte sobre un brazo pivotante que permite moverse ante los esfuerzos realizados por el contacto del pin sobre el disco en rotación. En la parte superior del pin, se colocan pesas que determinarán la carga de acuerdo a cada ensayo. También posee un sistema adicional de poleas con capacidad de colocar pesas extra en caso de requerir mayores cargas de contacto. La celda de carga tracción – compresión se encuentra acoplada al brazo pivotante y tiene la función de registrar la fuerza de fricción producida en el par tribológico pin-disco durante un ensayo.

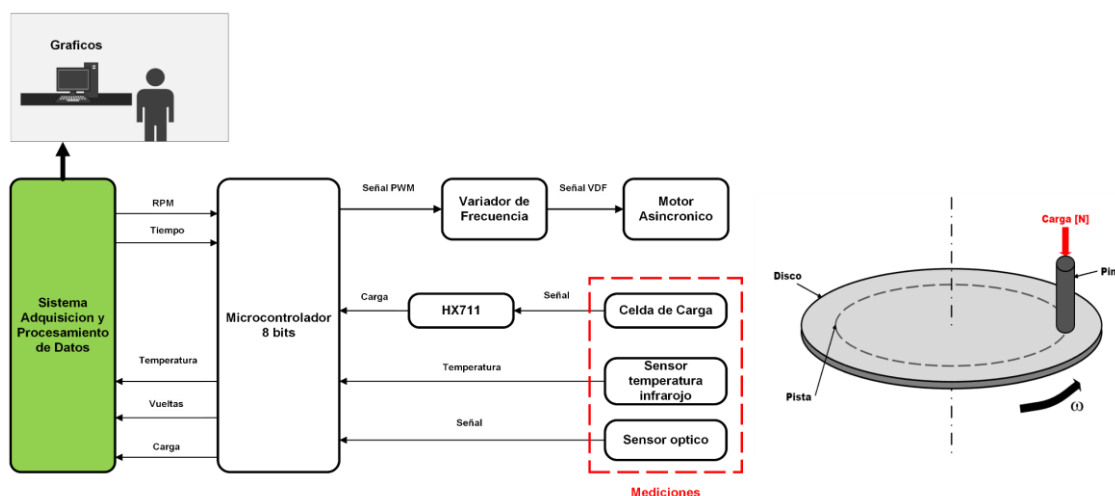


Figura 1: Diagrama general del sistema de adquisición y control.

Con el objetivo de obtener los datos de fuerza de fricción, COF, variación de temperatura y control de velocidad durante un ensayo, se diseñó un sistema de adquisición y control de los parámetros mencionados.

Para adquirir la información de la celda de carga se utiliza con un conversor analógico digital (ADC- Analog to Digital Converter) de alta resolución (24 bits), el cual se encuentra encapsulado en el chip hx711 del fabricante AVIA [2]. El ADC se comunica con el microcontrolador a través de un protocolo serie digital y obtiene 80 muestras por segundo. Mientras se realiza la adquisición, se calcula el coeficiente de fricción y ambas variables son graficadas y actualizadas en tiempo real en la pantalla del sistema de adquisición y control.

Para medir la temperatura se utiliza un sensor infrarrojo [3], el cual cuantifica la temperatura presente en el contacto entre el disco y el pin. El mismo se conecta a través del protocolo I2C al microcontrolador. La curva de temperatura se grafica en pantalla en el sistema informático de adquisición junto a las demás señales descritas anteriormente.

El conteo de vueltas y cálculo de velocidad en RPM, se realiza a partir de un sensor óptico vishay CNY70[4], el cual sensa la cantidad de vueltas sobre el eje giratorio donde se coloca el disco de ensayo. Si bien este no es un parámetro específico del ensayo tiene por objetivo controlar que la velocidad sea constante durante un ensayo. En la Fig. 1 se observa el diagrama general del sistema realizado en este trabajo.

En la Fig. 2 se observa una captura de pantalla del sistema de adquisición y control de un ensayo pin-on-disk realizado en laboratorio de LEDFS. El sistema diseñado es capaz de controlar de forma automática un ensayo pin-on-disk, pudiendo adquirir, calcular y graficar en tiempo real el coeficiente de fricción del ensayo y las variables secundarias, como la temperatura y la velocidad de giro. A su vez el sistema es capaz de controlar el inicio y el tiempo del ensayo. Este sistema puede ser aplicado con pequeñas variaciones a otros dispositivos de ensayo, cómo ensayos block-on-ring (ASTM G77). A la vez es compatible para ensayos tribológicos donde sea necesario cambiar el sentido de giro (reciprocantes).

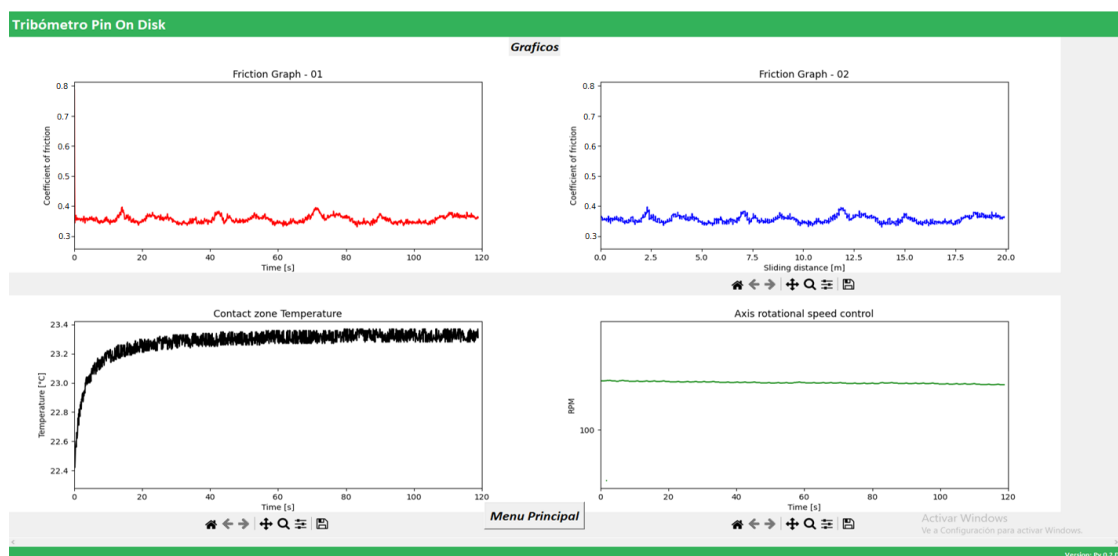


Figura 2: Captura de pantalla de un ensayo controlado y adquirido por el software

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional por financiar el proyecto de investigación y desarrollo PID8026 "Estudio tribológico en Aleaciones de titanio sobre acero comercial", y a la Facultad Regional Haedo por las becas de investigación a alumnos de grado.

Referencias

- [1] ASTM Int, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus G99 (Standard).
- [2] 24-bit analog-to-digital converter (ADC) for Weigh Scales. (AVIA). https://www.mouser.com/datasheet/2/813/hx711_english-1022875.pdf
- [3] MLX90632 FIR sensor - melexis. (n.d.-b). <https://media.melexis.com/-/media/files/documents/datasheets/mlx90632-datasheet-melexis.pdf>
- [4] Reflective optical sensor with transistor output - vishay intertechnology. (n.d.-b). <https://www.vishay.com/docs/83751/cny70.pdf>.

EFFECTO DE LA ASIMETRÍA DE CARGA EN LA DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE INTENSIDAD DE TENSIONES (KI) EN PROBETAS DE DOBLE TORSIÓN

Jazmín Guerendiain* ⁽¹⁾, Sebastián A. Alé ^(1,2,4), Leandro N. Bianchi ^(1,3) Fabián J. Antinao Fuentealba ^(1,5)
José L. Otegui ^(1,2), Gustavo L. Bianchi ^(1,2)

(1) Innovación Energética y ambiental, Instituto Malvinas – Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Diagonal 80 nC372, La Plata, Argentina.

(2) Consejo Nacional de Carreras Científicas y Técnicas, CONICET, Argentina.

(3) Solaer Ingeniería S.A, La Plata, Argentina.

(4) Centro de Investigaciones Geológicas (CIG-CONICET-UNLP)

(5) Tections South S.A, La Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: jazmin.guerendiain@alu.ing.unlp.edu.ar

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Este artículo analiza el efecto de desalineación de la aplicación de carga en un ensayo de propagación subcrítica en modo I, conocido como doble torsión (DT). Se asume que dicha desalineación es plausible debido a errores experimentales aleatorios, que causarían una incertidumbre asociada al cálculo del factor de intensidad de tensiones KI. Asimismo, tal desalineación en el plano de aplicación de sollicitación modificaría la condición de carga, e induciría modos de apertura del tipo III, invalidando la ecuación fundamental para el cálculo de KI. Para estudiarlo, se comparan los resultados con un modelo numérico realizado mediante el software Abaqus.

La determinación de las condiciones de inicio y propagación de una fractura en modo I puede ser establecida, bajo las hipótesis de elasticidad en pequeña escala, mediante la tenacidad a la fractura K_{IC}. No obstante, debido a ciertos micro-mecanismos de origen mecánico o químicos, esta puede ocurrir en condiciones subcríticas, es decir, en condiciones físicas por debajo del umbral crítico (K_{IC}).

En años recientes, la propagación subcrítica ha adquirido relevancia en diversas áreas de las geociencias donde el uso de fluidos es mandatorio, como la explotación de hidrocarburos, la extracción de energía geotérmica, el almacenamiento de CO₂, la integridad de minas y la reducción de riesgos asociados a la fractura hidráulica [1-3].

El método más utilizado para la caracterización de la propagación subcrítica es el ensayo de doble torsión (DT). Tiene la ventaja de proporcionar mediciones precisas de la propagación estable de la fisura a velocidades controladas. Se basa en la aplicación de una carga torsional en una muestra (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), la que produce, bajos ciertas relaciones geométricas (relación entre crecimiento de fisura y entalla inicial) en la punta de la grieta, lo que promueve la propagación de la fisura a una velocidad controlada. En estas condiciones, el factor de intensidad de tensiones en modo I (K_I) es relativamente insensible al crecimiento de la fisura. De esta manera, es posible obtener curvas de crecimiento de fisura que describen la velocidad de propagación de la grieta en función de la fuerza impulsora (Figura 1).

Generalmente, los ensayos experimentales en rocas poseen velocidades de propagación que se encuentran en el orden de 10⁻² y 10⁻⁸ m/s [5], con desplazamientos máximos de aproximadamente 0,04 mm. Esto requiere un control de desplazamiento de gran precisión. No obstante, los experimentos mostrados en la literatura no han mostrado el efecto de las posibles desalineaciones en la aplicación de carga, precisamente en el desplazamiento "e" (Figura 2) que puede darse cuando se coloca la probeta en el sistema de carga. En principio, esta desalineación tiende a inducir un tipo de carga de corte en modo III. Con el objeto de dilucidar el efecto de la excentricidad, en este trabajo se proponen dos enfoques:

- Propagación del error experimental sobre el K_{IC} cuando existe un desplazamiento del orden de 1<e<2mm.
- Efecto de la excentricidad sobre el K_{IC}, determinado mediante la ecuación (1) y comparación con un modelo de elementos finitos.

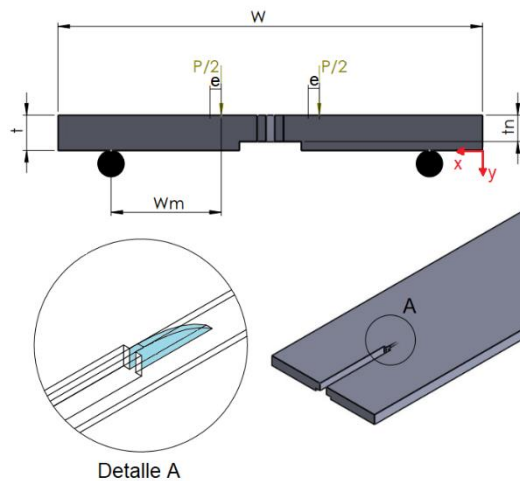


FIGURA 2. PROBETA DE ENSAYOS DE DOBLE TORSIÓN DIMENSIONES Y FRENTE DE FISURA.

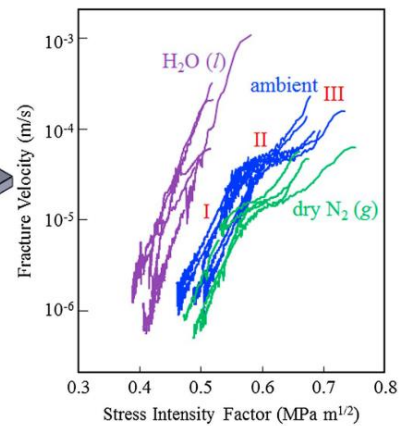


FIGURA 1. CURVAS DE FACTOR DE INTENSIDAD DE TENSIONES VERSUS VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN. EXTRAÍDO DE [4].

El análisis numérico se realiza en base a la fórmula que se presenta a continuación, presentadas en [6].

Los resultados del primero enfoque revelarán la influencia del punto de aplicación de las cargas en KI. En base al análisis de la sensibilidad de este factor respecto al parámetro geométrico mencionado, se podría mejorar la precisión de las mediciones experimentales al considerar el error asociado.

Los resultados obtenidos mediante el segundo enfoque revelan la influencia del punto de aplicación de las cargas en el factor de intensidad de tensiones en modo I (KI). Al analizar la sensibilidad de este factor respecto al parámetro geométrico mencionado, se puede mejorar la precisión de las mediciones experimentales al considerar el error asociado, que ahora ha sido identificado gracias a los estudios realizados en este artículo.

$$K_I = P \cdot W_m \cdot \left[\frac{3 \cdot (1 + \nu)}{\psi \cdot W \cdot t^3 \cdot t_n} \right]^{\left(\frac{1}{2}\right)}$$

$$\psi = 1 - 0,6302 \left(\frac{2t}{W}\right) + 1,2 \left(\frac{2t}{W}\right) e^{\left(\frac{-\pi \cdot W}{2t}\right)}$$

Referencias

- [1] Liao, Z., Wu, M., Chen, X., & Zou, H. (2020). Fracture mechanical properties of carbonate and evaporite caprocks in Sichuan Basin, China with implications for reservoir seal integrity. *Marine and Petroleum Geology*, 119(November 2019), 104468. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104468>
- [2] Zhuang, L., & Zang, A. (2021). Laboratory hydraulic fracturing experiments on crystalline rock for geothermal purposes. *Earth-Science Reviews*, 216, 103580.
- [3] Lu, C., Ma, L., Guo, J., Xiao, S., Zheng, Y., & Yin, C. (2020). Effect of acidizing treatment on microstructures and mechanical properties of shale. *Natural Gas Industry B*, 7(3), 254-261.
- [4] Chen, X., Eichhubl, P., & Olson, J. E. (2017). Effect of water on critical and subcritical fracture properties of Woodford shale. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(4), 2736–2750. <https://doi.org/10.1002/2016JB013708>
- [5] Bergsaker, A. S., Røyne, A., Ougier-Simonin, A., Aubry, J., & Renard, F. (2016). The effect of fluid composition, salinity, and acidity on subcritical crack growth in calcite crystals. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(3), 1631-1651.
- [6] Freiman, S. W. (Ed.). (1979). *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials: Proceedings of the Eleventh National Symposium on Fracture Mechanics (Vol. 678)*. ASTM International.

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE PA6 REFORZADO CON 40 % DE FIBRA DE CARBONO PROCESADO POR MANUFACTURA ADITIVA FDM

C. del Río^{*(1,2)}, M. Aragonés^(1,2), C. Roure⁽¹⁾, P. Lerman⁽³⁾ y R. Lucci⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) Departamento de Compuestos de Carbono, Technische Universität München, Boltzmannstraße 15, 85748 Garching bei München, Alemania.

(3) MAHLE Argentina S.A., Bv. Sta. Fe 2350, Rafaela, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico: camiladelrio1212@gmail.com

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

En este trabajo se exponen los resultados de caracterización mecánica de filamentos de material poliamida 6 (PA6), reforzada con 40 % de fibra de carbono, los cuales fueron procesados mediante manufactura aditiva con la tecnología Fused Deposition Modeling (FDM). Para ello, se estudiaron los parámetros más adecuados para la impresión del filamento compuesto, tales como la densidad de relleno, orientación de las capas, velocidad de impresión, diámetro de boquilla y temperaturas de cama e impresión. Se fabricaron probetas de flexión, para evaluar las características mecánicas mediante el ensayo de flexión por tres puntos, según norma ISO 14125.

A medida que las demandas tecnológicas del ser humano son cada vez más exigentes, surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales, tales como los materiales compuestos innovadores. Éstos, ofrecen un rendimiento sobresaliente como resultado de la combinación de distintos componentes, permiten aprovechar las propiedades individuales de cada uno, como ser la resistencia mecánica, rigidez, ligereza y durabilidad.

En paralelo, las tecnologías de impresión 3D o manufactura aditiva, han revolucionado el campo de la ingeniería, ofreciendo un método versátil y eficiente para la producción de piezas tridimensionales personalizadas. Esta técnica, permite crear objetos complejos con geometrías intrincadas, proporcionando una libertad de diseño sin precedentes. Además, la capacidad de utilizar diversos materiales en la impresión 3D, incluidos los compuestos, abre la puerta a la creación de estructuras con propiedades específicas y desempeño optimizado en diferentes aplicaciones industriales.

En resumen, la combinación del empleo de los materiales compuestos y las tecnologías de impresión 3D, representa una poderosa sinergia en el campo de la ingeniería y la fabricación, ofreciendo posibilidades emocionantes para el desarrollo de soluciones avanzadas y adaptadas a las necesidades específicas de diversas industrias [1-3].

En el siguiente trabajo, se propone encontrar los valores de resistencia a la flexión mediante los ensayos normalizados correspondientes, para un filamento de PA6 reforzado con 40 % de fibra de carbono, procesado mediante fabricación aditiva [2]. Para esto, inicialmente se determinaron los parámetros de impresión de las probetas del ensayo de flexión con las siguientes dimensiones estandarizadas: 80 mm de largo, 10 mm de ancho y 4 mm de espesor [4]. Los parámetros seleccionados se detallan en la tabla 1.

∅ Boquilla [mm]	Tº de boquilla [°C]	Tº de cama [°C]	∅ Filamento [mm]	Vel. de Impresión [mm/min]	Flujo [%]	Altura de capa [mm]	Relleno	Densidad de relleno [%]
0.8	300	80	1.65	20	110	0.2	Concéntrico	100

Tabla 1: Parámetros de impresión.

Luego de la manufactura, se seleccionó un grupo con un total de 6 probetas de flexión y se relevaron las dimensiones finales para su empleo en el ensayo. La tabla 2 detalla las dimensiones y niveles iniciales para el ensayo de flexión.

N°	L [mm]	A [mm]	e1	e2	e3	E [mm]	m [mg]
1	81,41	10,131	4,147	4,17	4,13	4,149	3674,07
2	81,52	10,145	4,26	4,24	4,17	4,223	3740,14
3	81,37	10,116	4,251	4,225	4,154	4,210	3716,54
4	81,49	10,145	4,246	4,255	4,214	4,238	3758,95
5	81,73	10,288	4,213	4,226	4,183	4,207	3740,25
6	81,62	10,199	4,199	4,25	4,202	4,217	3744,65

Tabla 2: Dimensiones de las probetas de flexión y sus respectivos niveles.

Luego, se procedió a realizar el ensayo de flexión por tres puntos en las seis probetas, según la norma ISO 14125 (fig. 1). Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 3.

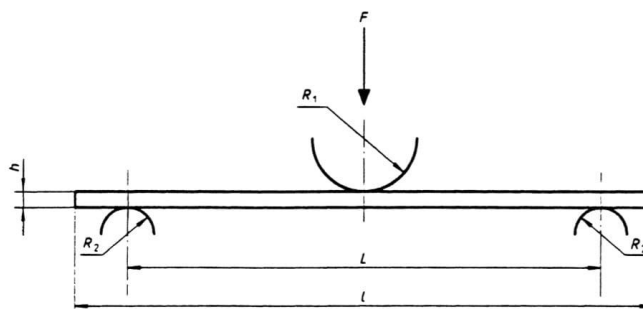


Figura 1: Ensayo de flexión por 3 puntos, según norma ISO 14125.

Probeta	b[mm]	h[mm]	Lv[mm]	Fmax[N]	E(b)[GPa]	sfM[MPa]	efM[%]
N° 1	10,162	4,184	64,02	462,4	20,675	249,61	1,618
N° 2	10,135	4,218	64,02	484,66	20,387	258,111	1,778
N° 3	10,065	4,242	64,02	459,07	19,835	243,406	1,548
N° 4	10,153	4,271	64,02	494,44	19,605	256,37	1,802
N° 5	10,213	4,229	64,02	451,58	17,887	237,418	1,684
N° 6	10,178	4,245	64,02	463,75	19,109	242,814	1,693

Tabla 3: Resultados arrojados por el ensayo de flexión.

En la fig. 2, se puede ver un ejemplo del diagrama de tensión-deformación para el ensayo de la probeta NC1. En general, se observaron que los comportamientos de las probetas ensayadas, arrojaron curvas características de deformación en función de la resistencia.

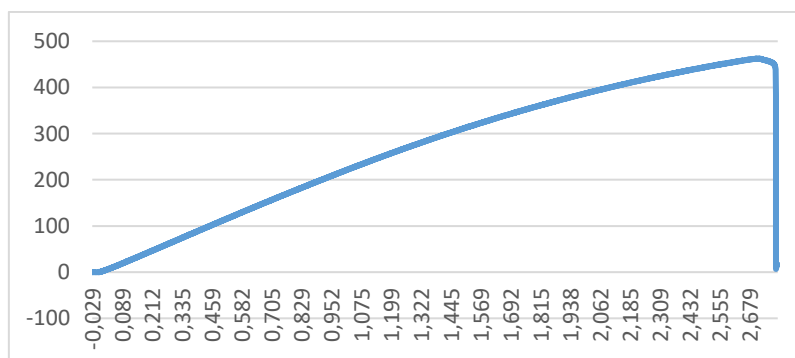


Figura 2: Tensión (N) vs Deformación (%).

Según lo observado en la tabla 3, el material tiene un módulo de flexión aproximado de 20 GPa y una resistencia de más de 450 N, los cuales representan valores sumamente alentadores para lograr una posible aplicación de este tipo de filamento en la fabricación de prototipos ingenieriles.

Referencias

- [1] Ning F, Cong W, Qiu J, Wei J, Wang S. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Composites Part B* 2015;80:369–78. doi:10.1016/j.compositesb.2015.06.013.
- [2] Sebastian. G (2021) Untersuchungen zur Filamentherstellung von recyceltem PA6 für das Fused-Filament-Verfahren (FFF) [Tesis de maestría no publicada]. Technische Universität München.
- [3] Kerschl. M (2020) Untersuchung und Validierung der Filamentherstellung für die additive Fertigung [Tesis de maestría no publicada]. Technische Universität München.
- [4] ISO. (1998). Compuestos plásticos reforzados con fibras. Determinación de las propiedades de flexión (14125). <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=norma-une-en-iso-14125-1999-n0014226>.



CARACTERIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN CU-BE-CO

G. F. Díaz*, **A. L. Cozzarin⁽¹⁾**, **L. Feloy⁽¹⁾**, **F. Ruiz Díaz⁽¹⁾**, **J. L. Lacoste⁽¹⁾**, **D. Tovio⁽¹⁾**, **C. Alvarez**, **E. G. Maffia⁽¹⁾**

(1) ProInTec I&D, Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, (UNLP), 1900, BA, Argentina

* gustavodz15@alu.ing.unlp.edu.ar

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

La caracterización de materiales es una herramienta que permite determinar una amplia gama de propiedades como ser, su grado de resistencia y confiabilidad, así como los límites de sus posibles aplicaciones. El desarrollo de este trabajo de investigación tiene como objetivo conocer las propiedades de una aleación cobre-berilio-cobalto utilizando microscopía óptica y electrónica de barrido, así como ensayos de impacto. Los resultados muestran que la aleación presenta una gran resistencia mecánica como resultado del tratamiento térmico de envejecimiento, pero a su vez el mismo ciclo térmico produce una disminución de la tenacidad.

Las aleaciones CuBeCo son muy utilizadas en la industria aeroespacial, en componentes estructurales, contactos eléctricos, rotores y engranajes, sistemas de combustible y control. Su excelente resistencia mecánica, conductividad y resistencia a la corrosión las convierten en metales ideales para cumplir con los requisitos exigentes de esta industria. Para lograr la mayor resistencia que cualquier otra aleación a base de cobre, se emplea el tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación con el que se logra además de formar fases endurecedoras coherentes ricas en berilio, otras fases adicionales llamadas dispersoides, de composición (Cu, Co) Be que le confieren al material mejoras en el endurecimiento y retardan el ablandamiento en recocidos prolongados. [1,4].

Si bien, el fenómeno de precipitación es beneficioso ya que genera un material con excelentes propiedades, también trae aparejado algunos inconvenientes, como es la fragilización del material por precipitación en límite de granos. Existe evidencia de que el ciclo térmico de endurecimiento por precipitación produce un aumento de la fragilidad en algunos sistemas de aleación termo tratables [2,4,5].

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo final de grado es estudiar la aleación CuCoBe por microscopía y ensayos de impacto para caracterizar sus propiedades, utilizando muestras con diferentes grados de endurecimiento por precipitación.

Se emplea una aleación CuBeCo de proveniente de una empresa que manufactura aleaciones de cobre en Argentina de composición química: Berilio 1,8% p/p y la sumatoria de níquel más cobalto 0,6% p/p. Para corroborar la composición química, se utiliza un equipo de fluorescencia de rayos X (Bruker - Titan, S1), en conjunto con el método de comparación y tratamientos térmicos de endurecimiento por precipitación. Para la observación de las macroestructuras se utiliza un microscopio óptico (Leica) y el estudio de las superficies de fractura se utiliza un microscopio electrónico de barrido (Quanta 200).

Las medidas de dureza, en la escala HB según lo recomendado por la norma ASTM E 10 para aleaciones base cobre con berilio, utilizando una carga de 3000 kg y un penetrador con forma de bolilla de 10 mm de diámetro.

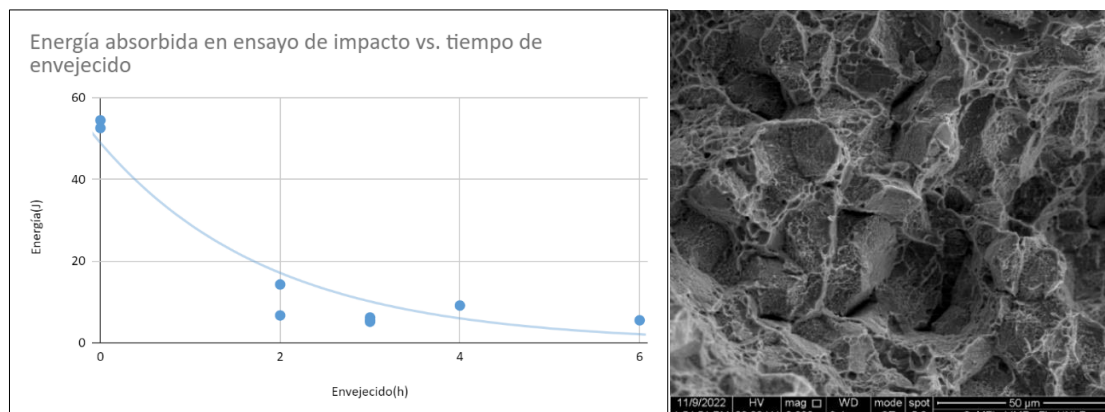
Los ensayos de impacto se realizan a temperatura ambiente y según lo establecido por la norma ASTM E23, con un equipo marca Tinius Olsen.

A continuación, se expresan las medidas de dureza en su condición de máximo endurecimiento:

Tiempo de envejecido [horas]	Dureza promedio [HB]
0	124
3	385

Tabla 1: Dureza relevada según el tiempo de envejecimiento a una temperatura de 330°C.

A continuación, en la figura 1a, se muestran los datos de los ensayos de impacto donde se puede observar que, en la condición de dureza máxima (tiempo 3 horas y dureza 385 HB), se obtiene un mínimo en la energía absorbida.



Figuras 1 a y b. Curva de energía absorbida en función del tiempo de envejecido (a). Micrografía de la superficie de fractura en la condición de máxima resistencia, obtenida por MEB (b).

Se estudia la superficie de fractura en la condición de máxima resistencia. La micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (figura 1 b) permite observar el aspecto característico de un material que sufrió una fractura intergranular, siendo la energía absorbida por la muestra durante el ensayo de impacto de aproximadamente 5 J. [3]

La caracterización de una aleación es una herramienta fundamental en la ciencia de los materiales pues ayuda a determinar las propiedades que posteriormente serán utilizadas para la selección de materiales.

Por lo tanto, el resultado de este trabajo de investigación permite comprobar que la aleación CuCoBe muestra una gran resistencia mecánica como resultado del tratamiento térmico de envejecido, pero a su vez, el ciclo térmico produce una enorme pérdida en la tenacidad, tras lo evidenciado por el ensayo de impacto.

Bibliografía

- [1] ASM International Handbook Committee. (2001). ASM Specialty Handbook, Copper and copper alloys. ASM International. ISBN: 0-87170-726-8.
- [2] Alisha, S., Venkateswaran, T., Amruth, M., Chakravarthy, P., & Sivakumar, D. (2015). Effect of Heat Treatment on the mechanical Properties of Copper-Beryllium Alloy (C17200). Materials Science Forum, 830–831, 168–171. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.830-831.168>
- [3] ASM International Handbook Committee. (1987). ASM Handbook Volume 12: Fractography. ASM International. ISBN: 978-0-87170-018-6.
- [4] A. K. Vasudoban R. D. Doherty. Acta metall. Vol. 35, No. 6, pp. 1193-1219, 1987.
- [5] E Hornbogen. H, Richkreye. Journal of material science, 17 (1982)979-988.



EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LA SÍNTESIS DE ÓXIDOS CUATERNARIOS DE Cu-Zn-Mg-Al PARA LA VALORIZACIÓN DE GLICEROL

D. S. Argüello^{*(1)}, K. D. Santos⁽¹⁾, G. A. Eimer⁽¹⁾, N. F. Bálsamo⁽¹⁾ y M. E. Crivello⁽¹⁾

(1) Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

*darguello@frc.utn.edu.ar

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Se sintetizaron mediante co-precipitación hidróxidos dobles laminares de Cu-Zn-Mg-Al, luego se sometieron a distintas temperaturas de calcinación (450, 550, 650 y 750 CQ) para obtener los óxidos metálicos mixtos correspondientes. Dichos materiales se caracterizaron fisicoquímicamente mediante MP-AES, SEM-EDS, DRX, sorción de N₂, DTP-CO₂ y se usaron como catalizadores heterogéneos para la síntesis de carbonato de glicerol por transesterificación entre glicerol y carbonato de dimetilo. Se investigó la relación estructura-actividad. La conversión de glicerol y la selectividad a carbonato de glicerol se correlacionaron principalmente con la cantidad de sitios básicos fuertes y moderados que presentaron los materiales, respectivamente.

Los HDL son materiales laminares de la familia de las arcillas aniónicas y se pueden encontrar en la naturaleza o sintetizarse en el laboratorio. La síntesis de estos materiales resulta reproducible y económica. Su estructura es similar a la brucita, la cual consiste en el apilamiento de láminas de hidróxido de magnesio en coordinación octaédrica. La fórmula general de los HDL es: $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} son iones divalentes y trivalentes, respectivamente. A es el anión compensador de cargas ubicado en el espacio interlaminares junto con m moléculas de agua, mientras que x puede variar entre 0,17 y 0,33. Los iones Mg^{2+} se pueden reemplazar isomórficamente por cationes divalentes de radio iónico similar [1]. La composición y naturaleza de los cationes y aniones en la estructura de los HDL modifican sus propiedades fisicoquímicas. Cuando los HDL son descompuestos térmicamente, se generan óxidos metálicos mixtos (OMM), los cuales poseen alta dispersión de las fases activas, estabilidad térmica, elevadas áreas superficiales y adecuadas propiedades básicas superficiales debido a la combinación de diferentes fases en la red. Sus propiedades permiten que puedan ser utilizados como catalizadores heterogéneos en reacciones de transesterificación. Diversos autores reportaron diferentes vías de conversión del glicerol, generado como subproducto en la industria del biodiesel, en compuestos de mayor valor agregado para contribuir a la sostenibilidad medioambiental y hacer más redituable económicamente a esta industria [2]. En concreto, se puede obtener carbonato de glicerol (CG), un compuesto novedoso y de gran valor agregado, a partir del glicerol. El CG posee propiedades fisicoquímicas aptas para su uso en la industria cosmética y farmacéutica, así como solvente en baterías de litio, surfactante y monómero para la producción de polímeros [3]. En este trabajo se presenta el estudio del efecto de distintas temperaturas de calcinación sobre un precursor HDL de Cu-Zn-Mg-Al para generar diversas fases de óxidos en los OMM. Los óxidos mixtos se evaluaron catalíticamente en la transesterificación entre glicerol y carbonato de dimetilo para producir carbonato de glicerol. Las caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales y los rendimientos catalíticos logrados permitieron vislumbrar una relación de la estructura-actividad.

Los HDL se sintetizaron por el método de co-precipitación a temperatura ambiente reportado previamente [4], con la incorporación de 15 % atómico de Cu y 25 % atómico de Zn con respecto a los metales divalentes (Mg, Cu y Zn). La relación molar de los metales divalentes y trivalentes fue de 3 (M/Al, donde M = Mg + Cu + Zn). Los precursores se calcinaron a distintas temperaturas: 450 CC, 550 CC, 650 CC y 750 CC durante 9 h a una velocidad de calentamiento de 3 CC min⁻¹ para obtener los OMM correspondientes. El precursor se denominó HDL-Cu15Zn25 y los óxidos mixtos se designaron OMM-Cu15Zn25-Tz, donde z indica la temperatura de calcinación utilizada. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina y la presencia de fases. El análisis elemental se llevó a cabo mediante espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas (MP-

AES). El área superficial y características de los poros de los materiales calcinados se determinaron mediante análisis de sorción de N_2 a -196 CC. Las morfologías de los materiales se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido equipado con un analizador de rayos X de energía dispersiva (EDS). Por desorción a temperatura programada con molécula sonda de CO_2 (DTP- CO_2) se determinó la basicidad superficial de los OMM. Las reacciones de transesterificación entre glicerol y carbonato de dimetilo se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de vidrio sumergido en un baño termostatzado equipado con un sistema condensador y agitado magnéticamente. Para ello, 12 mmol de glicerol (Gly) y 24 mmol de carbonato de dimetilo (DMC) se mezclaron con 7,5 % en peso de catalizador a 85 CC durante 270 min, en ausencia de disolvente. Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa.

De acuerdo con el análisis por MP-AES y EDS se determinó que las composiciones metálicas fueron similares a los valores teóricos. Según el análisis por DRX, los materiales obtenidos por calcinación desde 450 CC a 650 CC mostraron un mejoramiento de la cristalinidad de las fases de MgO, CuO y ZnO así como un aumento del tamaño de cristalito a medida que aumentó la temperatura del tratamiento térmico. Mientras que en el OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T750 aparecieron las fases espinelas junto con las fases de los óxidos bien cristalizados. En cuanto a las propiedades texturales, todos los materiales exhibieron isoterma tipo IV con bucles de histéresis H3 lo que indicaría mesoporosidad con poros en forma de rendijas. Los OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T450, -T550 y -T650 presentaron las mayores áreas superficiales, sin embargo, el OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T750 mostró una evidente disminución de la misma (Tabla 1). Esta disminución se podría atribuir a la presencia de espinelas debido a la sinterización de las partículas que causaría una mayor aglomeración del material, según el análisis por DRX. En cuanto al análisis por SEM, los OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T450, -T550 y -T650 exhibieron una morfología en forma de placas bien definidas. Sin embargo, el OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T750 exhibió una superficie considerablemente aglomerada con pérdida de definición en los bordes de las placas (Fig. 1).

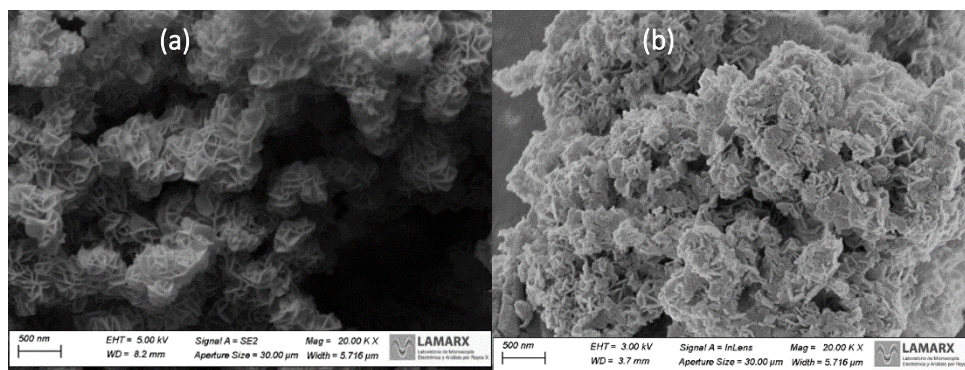


Figura 1: Micrografías SEM de: (a) OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T450 y (b) OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T750.

Por medio de desorción de CO_2 a temperatura programada se investigó la fuerza y distribución de la basicidad superficial de los materiales. Se distinguieron tres regiones principales asociadas a sitios básicos débiles, moderados y fuertes que se corresponden con grupos OH^- superficiales, pares de iones de $M^{n+}-O^{2-}$ y aniones O^{2-} aislados de baja coordinación, respectivamente. Se ha informado que la reacción de transesterificación entre el glicerol y el dimetilcarbonato está supeditada principalmente a la distribución de la basicidad y una adecuada fuerza de los sitios básicos. La cantidad de sitios básicos moderados aumentó al incrementarse la temperatura de calcinación. El OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T550 presentó la mayor cantidad de sitios básicos fuertes y totales (Tabla 1). Cuando se estudió la actividad catalítica se encontró que la conversión de glicerol fue de 96,3 % cuando se empleó el catalizador calcinado a 550 CC, mientras que cuando se empleó el catalizador calcinado a 750 CC disminuyó a 48,2% (Tabla 1). Se pudo correlacionar la cantidad de sitios básicos fuertes con la conversión. Por otro lado, con el aumento de la temperatura de calcinación de los catalizadores, se logró un incremento en la cantidad de sitios básicos moderados y en la selectividad a CG. Los OMM obtenidos por calcinación a -T450, -T550 y -T650 mostraron similares rendimientos a CG de 81,9 %, 84,4 % y 85,5%, respectivamente. En cambio, el OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T750 presentó una disminución significativa de la conversión de glicerol y del rendimiento a CG (48,2 %) a pesar de lograr una selectividad a CG de 100 %. La similitud en los desempeños catalíticos de los OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T450, OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T550 y OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T650 podría atribuirse a las elevadas áreas superficiales y similares morfologías superficiales. En cambio, la escasa actividad catalítica del OMM-Cu₁₅Zn₂₅-T750 se atribuyó a la disminución del área superficial, así como a una morfología superficial

aglomerada la cual resultaría desfavorable en la interacción con las moléculas de los reactivos. Además, este material presentó fases espinelas y una gran cristalinidad de las fases de los óxidos de MgO, CuO y ZnO lo que se tradujo en una menor dispersión de los mismos, lo cual contribuyó a la disminución de la cantidad de sitios básicos fuertes.

OMM	Área superficial [m ² g ⁻¹]	Sitios básicos [mmol g ⁻¹]			Conversión de glicerol [%]	Selectividad a CG [%]	Rendimiento a CG [%]
		Débiles	Moderados	Fuertes			
Cu15Zn25-T450	200	0,42	0,29	0,52	95,3	85,9	81,9
Cu15Zn25-T550	190	1,73	0,42	0,63	96,3	87,6	84,4
Cu15Zn25-T650	163	0,68	0,58	0,30	89,6	95,4	85,5
Cu15Zn25-T750	78	0,55	0,72	0,23	48,2	100,0	48,2

Tabla 1: Área superficial, cantidad de sitios básicos y actividad catalítica de los OMM.

Referencias

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catalysis Today* 11, 1991, 173-301.
- [2] L. Ferrari, F. Tuler, E. Promancio, L. Gusé, D.G. Touza, C. Casas, R.A. Comelli, Glycerol as raw material to an Argentinian biorefinery, *Catalysis Today*, 2022, 394-396.
- [3] S.C. D'Angelo, A. Dall'Ara, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, S. Papadokonstantakis, Techno-Economic Analysis of a Glycerol Biorefinery, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6, 2018, 16563-16572.
- [4] D. Argüello, N. Bálamo, G. Eimer, Mixed oxides from calcined layered double hydroxides for glycerol carbonate production to contribute to the biodiesel economy, *Frontiers in Chemical Engineering*, 2022, 1-10.



CARACTERIZACION MECÁNICA DE TABLEROS REALIZADOS CON HARINA DE INSECTO

F.D. García*^(1,2), **S.N. Aigner**⁽¹⁾, **A. Luna**^(3,4), **M.M. Escobar**^(1,4), **M.A. Mansilla**⁽⁴⁾ y **A. Bacigalupe**^(1,4)

(1) Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Buenos Aires, Argentina.

(2) Instituto de Calidad e Innovación Industrial (INCALIN), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Buenos Aires, Argentina.

(3) Instituto de Investigaciones Biológicas y Tecnológicas (IIByT), Universidad Nacional de Córdoba (UNC), Córdoba, Argentina.

(4) INTI, CONICET, Dirección Técnica de Materiales Avanzados, San Martín, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): fdgarcia@inti.gob.ar

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

En la fabricación de tableros de partículas se generan vapores de formaldehído producto del adhesivo que mayormente se utiliza para dicha aplicación: la urea formaldehído (UF). Una posible solución es utilizar un adhesivo a base de harina de insecto el cual no solo no emite formaldehído, sino que también es biobasado. En este trabajo se buscó optimizar el contenido de álcali para la disolución de la harina teniendo en cuenta las propiedades mecánicas de tableros realizados. De los ensayos de flexión y tracción se encontró una formulación con propiedades cercanas al tablero realizado con UF.

Dentro de la industria maderera uno de los productos cuyo consumo está en constante crecimiento es el tablero de partículas. Para este producto el adhesivo más utilizado es la urea formaldehído (UF), por ser económica y tener buenas propiedades mecánicas. La desventaja principal es que dichos adhesivos generan vapores de formaldehído el cual es potencialmente cancerígeno [i]. En nuestro trabajo se busca comparar las propiedades mecánicas de diferentes formulaciones del adhesivo de insecto y compararlo con el adhesivo comercial de UF.

Obtención de la harina de insecto:

La muestra deshidratada, molida y desgrasada posee 58% de proteína, 14% de lípidos, 8% de humedad, 8% de ceniza, 6% de fibra, 5% de Ca y 0,3% de Mg. Previo a su uso como adhesivo, la harina fue nuevamente desgrasada por extracción Soxhlet con n-hexano a 70 CC por 6 horas. Finalmente, se realizó el molido de las muestras.

Obtención de los adhesivos a base de harina de insecto:

A fin de conocer el efecto del contenido de álcali en las propiedades mecánicas de los tableros, se realizaron 3 formulaciones a diferentes contenidos de NaOH (1M; 0,5M; y 0,25M). Para las muestras 0,5M y 0,25M se agregó NaCl a fin de lograr la misma fuerza iónica en las tres muestras. Todas las formulaciones estudiadas poseen un contenido de sólidos de 20% y fueron identificadas en función de la molaridad de la solución de NaOH.

Caracterización:

Se realizaron ensayos de corte utilizando madera de guatambú (*Balfourodendron riedelianum*) como sustrato, debido a que es lo suficientemente dura y resistente como para realizar el ensayo sin que rompa la madera, obteniendo así el comportamiento del adhesivo ante dicho esfuerzo. Se aplicó 0,6 kg/m² del adhesivo en un área de 50 mm x 50 mm. Posteriormente, las muestras fueron curadas en prensa de platos calientes a 165 °C y 2,5 MPa durante 9 minutos. La caracterización se realizó en una máquina de ensayos Universal INSTRON 5982. Las probetas fueron sujetadas a los cabezales con agarres de cuña manual, se utilizó una velocidad de desplazamiento de 2,54 mm/min. Cada muestra se ensayó por quintuplicado.

Los tableros de partículas fueron realizados según el proceso descrito en un trabajo previo [ii]. El contenido de adhesivo es de 12% m/m basado en la fracción sólida. Los tableros se realizaron en prensa de platos calientes a 160°C con un ciclo de 3 intervalos: Primero a 7,35 MPa por 3 min, luego a 4,9 MPa por 6 min y por último a 2,45 MPa por 3 min. Se obtuvieron 4 tableros de 410 mm x 410 mm x 9 mm (0,25M, 0,5M, 1M, UF). De cada tablero se cortaron 6 probetas de 271 mm x 76,2 mm x 9 mm para realizar ensayo de flexión estática en 3 puntos y 5 probetas de 50 mm x 50 mm x 9 mm para el ensayo de tracción perpendicular a las caras. Las mediciones fueron realizadas en una máquina de ensayos Universal INSTRON

5982, siguiendo la norma ASTM D1037-12 [iii]. Del ensayo de tracción perpendicular (Figura 1 A) a las caras se obtuvo la cohesión interna (IB). Del ensayo de flexión estática en 3 puntos (figura 1 B) se obtuvieron los valores de módulo de elasticidad (MOE) y módulo de ruptura (MOR).

Resultados:

En la figura 2 se puede observar la resistencia de la interacción adhesivo-sustrato de las distintas formulaciones. En todos los casos hubo ruptura cohesiva del adhesivo. Se obtuvo que la resistencia al corte de la formulación 1M fue superior a la de la formulación 0,25M y 0,5M.

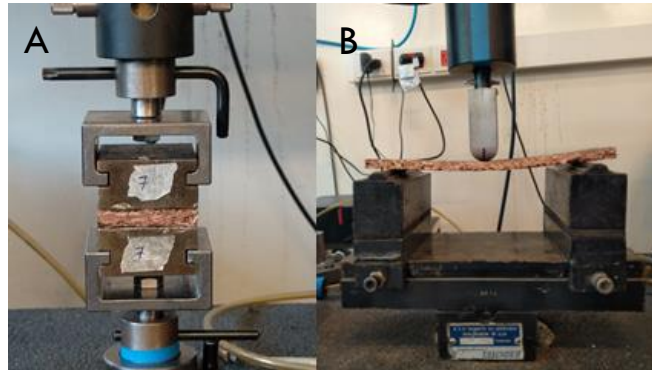


Figura 1: Ensayos de tracción perpendicular a las caras (A) y flexión estática en 3 puntos (B).

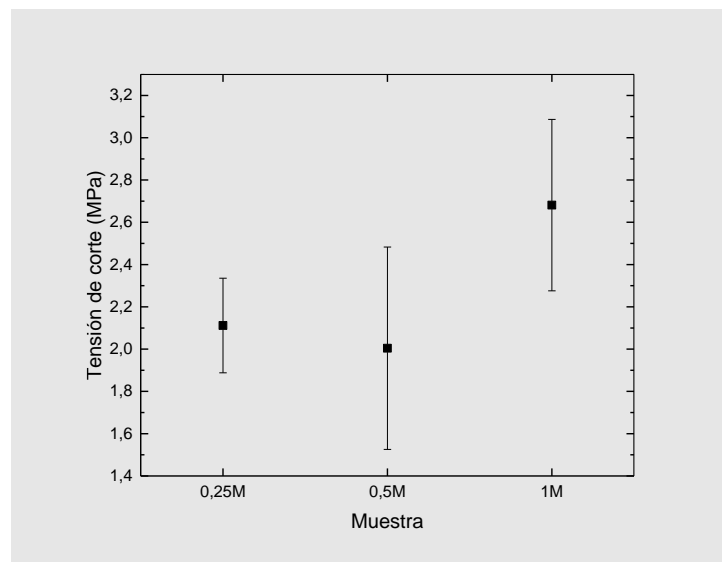


Figura 2: Resistencia al corte de las distintas formulaciones utilizando guatambú como sustrato.

La tabla 1 presenta los resultados de los ensayos mecánicos de los materiales analizados. En el caso de los tableros realizados con los adhesivos 0,5M, 1M y UF se obtuvieron valores de MOR y MOE cercanos entre sí y superiores al tablero realizado con el adhesivo 0,25M. En cambio mediante el ensayo de tracción perpendicular a las caras se pudo observar que los tableros realizados con los adhesivos 1M y UF tuvieron valores de IB cercanos entre sí y superiores a los tableros realizados con los adhesivos 0,25M y 0,5M. Debido a que la resistencia a la tracción perpendicular depende principalmente de la interacción adhesivo-sustrato, se puede correlacionar esto con los valores obtenidos en el ensayo de corte el cual también indicaba que el tablero realizado con el adhesivo 1M poseía una interacción adhesivo-sustrato más fuerte.

Adhesivo	Densidad [kg/m ³]	MOR [MPa]	MOE [MPa]	IB [MPa]
0,25M	649 ± 24 ab	2,6 ± 0,6 a	588 ± 100 a	0,47 ± 0,07 a
0,5M	618 ± 67 a	10,1 ± 2,2 b	1816 ± 363 b	0,38 ± 0,12 a
1M	740 ± 73 b	11,0 ± 2,2 b	1878 ± 370 b	1,25 ± 0,27 b
UF	711 ± 40 b	8,06 ± 1,89 b	1679 ± 190 b	1,22 ± 0,27 b

Tabla 1: Propiedades mecánicas de los tableros realizados con las distintas formulaciones.

De los ensayos mecánicos se puede concluir que el tablero realizado con el adhesivo 1M fue el único en obtener módulo de ruptura, módulo de elasticidad y cohesión interna similares al tablero realizado con el adhesivo comercial (UF). Esto facilitaría a futuro la transición del mercado desde las resinas comerciales a alternativas sustentables amigables con el ambiente y sin emisiones de formaldehído.

Referencias

- [1] Nielsen, G. D., & Wolkoff, P. Cancer effects of formaldehyde: A proposal for an indoor air guideline value. *Archives of Toxicology*, 84(6), 2010, 423–446.
- [1] Bacigalupe, A., Fernández, M., Eisenberg, P., & Escobar, M. M. Greener adhesives based on UF/soy protein reinforced with montmorillonite clay for wood particleboard. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(37), 2020, 1–10.
- [1] ASTM D1307-12, Standard test methods for evaluating properties of wood-base fiber and particle panel materials. West Conshohocken, PA., 2020.



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ COMO RED HUÉSPED PARA SU APLICACIÓN EN DOSIMETRÍA

O. Gomez*⁽¹⁾, **J. Tasca***⁽¹⁾, **F. Ortega**^(1,2) y **M. Santiago**⁽²⁾

(1) CIFICEN (UNCPBA – CICPBA – CONICET), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Av. del Valle 5737, Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

(2) CIFICEN (CONICET – UNCPBA), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Instituto de Física Arroyo Seco, Pinto 399, Tandil, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): ornella.gomez@fio.unicen.edu.ar

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

La síntesis y caracterización de la red huésped de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, en el presente trabajo, tiene como finalidad la futura fabricación de centelladores tejidos equivalentes para su aplicación en dosimetría por fibra óptica en radioterapia. Éste material presenta propiedades ópticas apropiadas para el diseño de centelladores, pudiendo optimizarse mediante diferentes activadores. Su sensibilidad dependerá de las materias primas empleadas, las condiciones de síntesis y el tamaño de partícula logrado, lo que hace necesario optimizar su preparación. La síntesis de la red huésped de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ se efectuó mediante tres rutas alternativas; fase sólida, síntesis por reacciones de autocombustión convencional y en solución.

El presente trabajo tiene como finalidad la síntesis y caracterización de la red huésped de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Éste objetivo surge en el seno de un proyecto de investigación, el cual persigue la fabricación de centelladores tejidos equivalentes basados en tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, TBL), mediante la utilización de métodos de la química suave para su futura aplicación en dosimetría por fibra óptica (DFO) en tratamientos de radioterapia en tiempo real e in vivo.

La dosimetría in vivo es un método directo para la medición de la dosis recibida por un paciente oncológico en los tratamientos de radioterapia [1]. Los objetivos principales de la dosimetría in vivo son: detectar errores de tratamiento, ayudar en la adaptación del tratamiento y registrar la dosis real administrada al paciente. Por lo que es de esperarse que la dosimetría en tiempo real sea ya un eslabón esencial en el flujo de trabajo clínico de la radioterapia moderna [2].

Los avances en las técnicas de tratamiento contra el cáncer ofrecen una administración de dosis altamente conformada basada en haces más pequeños y una administración de dosis más rápida, la garantía de calidad asociada posteriormente requiere sistemas de dosimetría con una resolución temporal y espacial coincidente [2].

La dosimetría por fibra óptica (DFO), surge entonces como un método adecuado para la dosimetría en tiempo real e in vivo, que consiste en el uso de un centellador de muy pequeño tamaño ($<1\text{mm}^3$) adherido al extremo de una fibra óptica. La intensidad de la luz emitida por el centellador, mientras es irradiado, se mide en el otro extremo de la fibra óptica y sirve para determinar la tasa de dosis absorbida por el mismo en tiempo real e in vivo.

Los materiales para DFO más estudiados han sido los centelladores plásticos debido a su disponibilidad comercial y al hecho de que absorben energía de manera similar al agua (tejido equivalencia) [3]. Sin embargo, presentan el problema de poseer baja eficiencia de centelleo en comparación con centelladores inorgánicos [4]. Por lo tanto, es activa la búsqueda de centelladores inorgánicos que sean tejidos equivalentes para ser aplicados en DFO. En este marco, resulta interesante el estudio del TBL, cuyo número atómico efectivo ($Z_{\text{ef}} = 7,23$) es similar al tejido blando ($Z_{\text{ef}} = 7,22$). La sensibilidad de estos materiales varía ampliamente dependiendo no sólo de los materiales de partida sino también del método de preparación y el tamaño de partícula [5].

En éste trabajo se realizó la síntesis de TBL en polvo por medio de tres rutas alternativas: método cerámico convencional o fase sólida (FS) para el cual se emplearon cantidades estequiométricas de LiNO_3 o Li_2CO_3 y H_3BO_3 como recursos de Li y B; síntesis por reacciones de autocombustión convencional (SHS) y en solución (SCS) empleando, además de los materiales de partida, dos tipos de combustibles (glicina, G y ácido cítrico, C) en cantidades adecuadas para alcanzar un coeficiente estequiométrico elemental unitario ($\phi_e = 1$), proponiendo como objetivo ajustar un método de síntesis simple y reproducible que

permita obtener la red huésped de TBL cristalino y de tamaño nanométrico para en estudios futuros poder conformar un pellet transparente. Todos los reactivos empleados fueron de calidad analítica.

Los productos en forma de polvo obtenidos a partir de los diferentes métodos de síntesis empleados fueron caracterizados química y estructuralmente mediante: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX). También se estudió la respuesta termoluminiscente de las diferentes muestras sintetizadas.

La caracterización de los productos obtenidos confirmó la obtención de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en forma de polvo en todos los casos. Mediante los difractogramas se evidencia la presencia de TBL monofásico con estructura tetragonal (sin segregación de fases secundarias). Lo que se complementa con la información brindada por los espectros FTIR donde se identifican la totalidad de las bandas reportadas en la bibliografía para el TBL.

Finalmente, con el trabajo realizado, fue posible fabricar $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en forma de polvo, puro y cristalino con estructura tetragonal a partir del empleo de diferentes métodos de síntesis (FS, SHS, SCS). El producto óptimo (polvo blanco, cristalino y puro) se obtiene por medio de la síntesis de reacciones de autocombustión en solución empleando glicina como combustible y calcinación a 700°C . La caracterización de éste producto se muestra en la Figura 1 donde se muestra en la Figura 1)a) el difractograma de la muestra analizada mientras que en la Figura 1)b) se presenta el espectro FTIR.

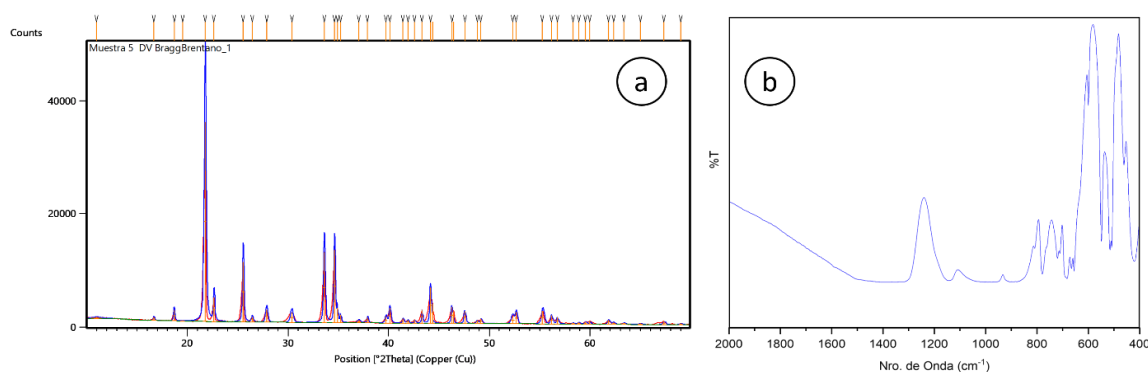


Figura 1. Caracterización por DRX y FTIR para el producto de síntesis (SCS/Glicina).

Agradecimientos: Los autores agradecen la colaboración del Laboratorio de Difracción de Rayos X, Departamento de Física de la Materia Condensada, Gerencia Investigación y Aplicaciones, GALYANN - CAC - CNEA y el apoyo financiero de los siguientes proyectos: PICT 2018-4535 y PIP 2021-2846.

Referencias

- [1] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Development of Procedures for In Vivo Dosimetry in Radiotherapy, IAEA Human Health Reports No. 8, IAEA, Vienna (2013).
- [2] I. Olaciregui-Ruiz, S. Beddar, P. Greer, N. Jornet, B. McCurdy, G. Paiva-Fonseca, B. Mijnheer, F. Verhaegen, In Vivo Dosimetry in External Beam Photon Radiotherapy: Requirements and Future Directions for Research, Development, and Clinical Practice, *Physics and Imaging in Radiation Oncology* 15, 2020, 108-116.
- [3] C. Andersen, Fiber – Coupled Luminescence Dosimetry in Therapeutic and Diagnostic Radiology 1345, 2011, 100-119.
- [4] L. Beaulieu, M. Goulet, L. Archambault, S. Beddar, Current Status of Scintillation Dosimetry for Megavoltage Beams, *Journal of Physics: Conference Series* 444(1), 2013, 012013.
- [5] L. Singh, V. Chopra, S. P. Lochab, Synthesis and Characterization of Thermoluminescent $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Nanophosphor, *Journal of Luminescence* 131, 2011, 1177-1183.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TETRABOARD: UN MATERIAL PROMETEDOR PARA APLICACIONES SUSTENTABLES

F. Morales⁽¹⁾, A. Costantino⁽¹⁾, E. Rodríguez⁽¹⁾ y V. Pettarin⁽¹⁾

(1) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): fmorales@fi.mdp.edu.ar

Tópico: T5 procesamiento y caracterización de materiales **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

En este trabajo se reporta el estudio de una alternativa para el re-procesamiento post-consumo de envases aluminizados rígidos. Se utilizó un proceso de conformado de placas mediante moldeo por compresión e intercalado con películas multicapa flexibles. Las mismas se denominaron Tetraboard, y presentaron propiedades mecánicas comparables a maderas comerciales. Además, se observó una reducción significativa en la conductividad térmica y una retención de humedad en comparación con maderas tradicionales. El Tetraboard presenta un potencial interesante como alternativa sostenible y versátil a la madera en diversas aplicaciones, contribuyendo al reciclado y prácticas más sostenibles en el tratamiento post-consumo de envases multicapa.

Los envases utilizados para alimentos requieren de propiedades específicas necesarias para garantizar la adecuada conservación del producto. Estas propiedades normalmente no pueden ser cumplidas por un único tipo de material, lo que lleva al uso de películas multicapa que combinan dos o más materiales. Por ejemplo, los envases multicapa aluminizados se han vuelto populares en las últimas décadas debido a sus excelentes propiedades de barrera contra agentes agresivos como gases y luz ultravioleta. Este tipo de envase generalmente está compuesto por láminas de polietileno de baja densidad (LDPE), que proporciona una barrera contra elementos externos y líquidos, de aluminio para proteger el contenido del entorno y de cartón para brindar rigidez estructural.

Existen diversas alternativas para el tratamiento de los residuos generados por envases multicapa de este tipo. Estas incluyen el proceso de hydropulping, que consiste en extraer la pulpa del envase mediante un proceso que utiliza agua [1]; la trituración y procesamiento mediante compactación [2]; la separación química de las capas individuales del envase [3]; y la incineración de los envases que puede generar energía y aluminio reciclable como subproducto [4]. Sin embargo, es importante señalar que estos métodos presentan limitaciones técnicas, ambientales y económicas, lo que los hace poco viables en muchos casos.

En el presente estudio se investigó una innovadora alternativa para el procesamiento de envases rígidos aluminizados, que elimina la necesidad de trituración previa, un paso requerido en los métodos de reciclado convencionales para estos envases. En este enfoque, se utilizaron sachets descartados, que son otro tipo de envase multicapa que contiene polietileno y polietileno vinil alcohol, para unir los envases multilaminados y formar placas que pueden sustituir a la madera como material. El proceso comenzó con la limpieza y el secado de los materiales de partida. Estos se dispusieron de manera intercalada, colocando distinto número de capas de sachets (desde 0 hasta 4) por cada capa de envase multicapa, con el objetivo de estudiar el efecto de la distribución y la cantidad de sachets utilizados en las propiedades finales de las placas. Las placas se conformaron mediante moldeo por compresión utilizando una prensa hidráulica (modelo AMS160/335DE). A través de un proceso iterativo de optimización del procesamiento, se determinó que las condiciones de procesamiento más adecuadas eran una temperatura de 135°C y una presión de 5 MPa. Las placas resultantes de este proceso se denominaron Tetraboard. Este enfoque novedoso presenta un potencial interesante para el reciclado de envases aluminizados rígidos, al eliminar la etapa de trituración y aprovechar los sachets descartados como unión entre las capas de envases multicapa. Las placas de Tetraboard pueden ofrecer una alternativa sostenible y versátil a la madera en diversas aplicaciones.

Se llevó a cabo la caracterización mecánica del Tetraboard mediante ensayos de flexión en 3 puntos, comparando los resultados obtenidos con los de los aglomerados de madera comerciales, en particular, el MDF (Medium-Density Fiberboard) y el LDF (Low-Density Fiberboard). Se analizó también la influencia que tiene la cantidad de capas de sachet utilizadas sobre las propiedades mecánicas alcanzadas de modo tal

de poder definir las mejores condiciones para el procesamiento y la disposición de los materiales utilizados. Los análisis revelaron que el módulo elástico en flexión de los tableros Tetraboard es similar al del MDF y el LDF. Esto implica que las propiedades mecánicas en el rango de uso elástico son comparables a las de las maderas comerciales. En la

Figura 3 se muestran las curvas de tensión deformación obtenidas para los paneles fabricados.

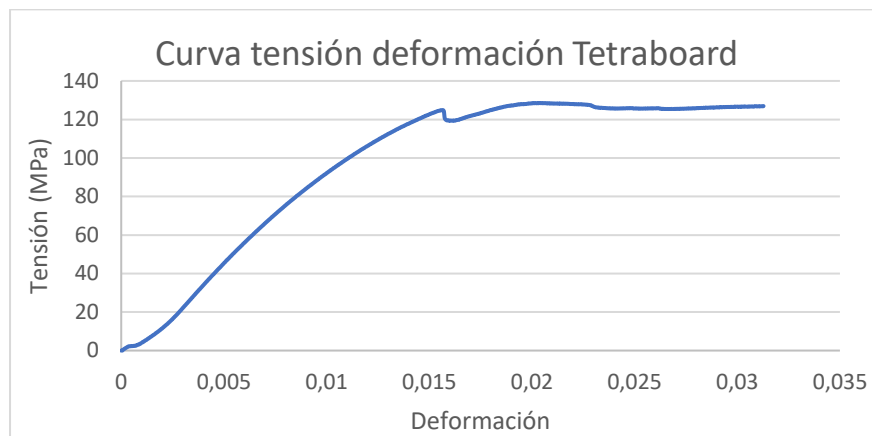


Figura 3: Curva tensión deformación para el Tetraboard.

También se realizaron mediciones de conductividad térmica para evaluar los tableros fabricados. Los resultados mostraron una reducción en la conductividad térmica en comparación con el LDF y el MDF, indicando una mejora considerable en el aislamiento térmico de los tableros Tetraboard en comparación con los materiales de madera tradicionales. Además, se llevó a cabo un estudio de absorción de humedad en los diferentes materiales. Tanto el MDF como el Tetraboard exhibieron un porcentaje de absorción de humedad similar, mientras que el LDF mostró un incremento considerable en este aspecto. Después de un mes de secado, tanto el MDF como el Tetraboard retuvieron aproximadamente un 1% de su peso en forma de agua residual.

Los resultados obtenidos resaltan las propiedades favorables del Tetraboard en términos de conductividad térmica reducida y retención de humedad controlada. Estas características amplían las posibles aplicaciones del Tetraboard, ya que ofrece un mejor rendimiento en términos de aislamiento térmico y resistencia a la absorción de humedad en comparación con los aglomerados de madera tradicionales.

En conclusión, este estudio presenta una alternativa innovadora y prometedora para el procesamiento de envases rígidos aluminizados, utilizando sachets descartados como unión entre las capas de envases multicapa y eliminando la etapa de trituración previa, un paso comúnmente requerido en los métodos convencionales de reciclado. El proceso de conformación de placas mediante moldeo por compresión ha demostrado ser efectivo, y las placas resultantes muestran propiedades mecánicas comparables a las de los aglomerados de madera comerciales, como el MDF y el LDF, en el rango de uso elástico. Además, se ha observado una reducción significativa en la conductividad térmica de los tableros Tetraboard en comparación con los materiales de madera tradicionales, lo que indica un mejor rendimiento en términos de aislamiento térmico. Asimismo, se ha encontrado que el Tetraboard exhibe una retención de humedad controlada, similar al MDF, mientras que el LDF presenta una mayor absorción de humedad. Estos resultados destacan las propiedades favorables del Tetraboard en términos de conductividad térmica reducida y resistencia a la absorción de humedad. En general, el Tetraboard ofrece una alternativa sostenible y versátil a la madera en diversas aplicaciones, gracias a su proceso de fabricación y a sus propiedades. Este enfoque novedoso tiene un gran potencial para el reciclado de envases aluminizados rígidos, al tiempo que contribuye a la reducción de residuos y al fomento de prácticas más sostenibles en el ámbito del procesamiento de envases.

Referencias

- [1] M. M. da S. Paula, F. B. B. M. Rodrigues, A. M. Bernardin, M. A. Fiori, y E. Angioletto, «Characterization of aluminized polyethylene blends via mechanical recycling», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 403, n.o 1, pp. 37-41, ago. 2005, doi: 10.1016/j.msea.2005.05.060.
- [2] H. Molina y A. Marilyn, «Diseño de un Proceso para la Elaboración de Tableros Aglomerados a Partir de Envases Tetra Pak». Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/2504>
- [3] N. G. Zagouras y A. A. Koutinas, «Processing Scheme Based On Selective Dissolution To Recycle Food Packaging and Other Polymeric Wastes and Its Economic Analysis». Disponible en: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0734242X9501300404>
- [4] S. Erkko, M. Melanen, y P. Mickwitz, «Eco-efficiency in the Finnish EMAS reports—a buzz word?», *Journal of Cleaner Production*, vol. 13, n.o 8, pp. 799-813, jun. 2005, doi: 10.1016/j.jclepro.2003.12.027.

CARACTERIZACIÓN MICROGRÁFICA DE FILAMENTOS OBTENIDOS POR EXTRUSIÓN DE PA6 REFORZADOS CON 40 % DE FIBRA DE CARBONO

C. Roure*⁽¹⁾, **C. del Río**^(1,2), **M. Aragonés**^(1,2), **P. Lerman**⁽³⁾ y **R. Lucci**⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) Departamento de Compuestos de Carbono, Technische Universität München, Boltzmannstraße 15, 85748 Garching bei München, Alemania.

(3) MAHLE Argentina S.A., Bv. Sta. Fe 2350, Rafaela, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico: cesar.roure.92@gmail.com

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Este trabajo expone los resultados de caracterización mediante Microscopía Confocal Láser (CLM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en filamentos de material poliamida 6 (PA6), reforzada con 40 % de fibra de carbono, obtenidos mediante proceso de extrusión. Para la obtención de diferentes muestras de filamentos, se efectuó un Diseño de Experimentos (DoE). Para evaluar la calidad de los diferentes filamentos fabricados, se muestran los resultados de rugosidad superficial, distribución de fibras de refuerzo, orientación, defectos y geometrías.

Los avances de la sociedad y las demandas tecnológicas del ser humano, promueven la imperante necesidad de desarrollar nuevos materiales capaces de satisfacer diferentes requerimientos. En este sentido, los materiales compuestos han ganado relevancia, ya que ofrecen un rendimiento sobresaliente e innovador al combinar diferentes componentes, permitiendo así aprovechar las propiedades individuales de cada uno; como ser la resistencia mecánica, rigidez, ligereza y durabilidad, entre otras. De manera simultánea, las tecnologías manufactura aditiva han revolucionado el campo de la ingeniería al proporcionar un método versátil y eficiente para la producción de piezas tridimensionales personalizadas. Además, la capacidad de utilizar una amplia gama de materiales en la impresión 3D, incluyendo a los compuestos, abre la puerta a la creación de estructuras con propiedades específicas y un desempeño optimizado en diversas aplicaciones industriales. Es por esto, que se explorará en profundidad esta fascinante convergencia entre materiales compuestos y tecnologías de impresión 3D, analizando su potencial y las implicaciones en diversas aplicaciones industriales, con el objetivo de contribuir al conocimiento y desarrollo en este campo en constante evolución [1-3].

En el siguiente trabajo, se hará una caracterización por técnicas de microscopía a diferentes filamentos de PA6 reforzados con 40 % de fibra de carbono. Para la fabricación de los filamentos compuestos, se empleó el proceso de extrusión a través de un dispositivo 3Devo® Composer, utilizando pellets de PA6 reforzado con 40 % de fibra de carbono, previamente secados durante un tiempo de 10 hs a 80 °C. Los parámetros de extrusión fueron definidos por un Diseño de Experimentos (DoE), los cuales se encuentran detallados en la tabla 1. Posteriormente, se realizaron diferentes caracterizaciones de rugosidad superficial media aritmética (Ra) y profundidad máxima del perfil (Ry) según norma (ISO 4287/1 DIN 4768) [4]. Para ello, se empleó un microscopio confocal láser Olympus LEXT™ OLS5000. Por último, se lleva a cabo un análisis para evaluar características tales como defectos, diámetros, orientación y distribución de las fibras. Para esto último, se empleó un microscopio electrónico de barrido FE-SEM Carl ZEISS – Sigma.

Muestra	Calentador 1 [°C]	Calentadores 2, 3 y 4 [°C]	Velocidad de tornillo [rpm]
N° 1	300	290	8
N° 2	300	290	6
N° 3	300	270	8
N° 4	300	270	6

Tabla 1: Parámetros de extrusión.

Los valores arrojados para la rugosidad se detallan en la tabla 2 y fueron determinados mediante una magnificación de 1070x. Los resultados de las mediciones del diámetro se efectuaron a una magnificación de 108x y los resultados se muestran en la tabla 3. La muestra NC 1, presentó valores de rugosidad media aritmética (Ra) y profundidad máxima del perfil (Ry) con una reducida variabilidad, y la media de los valores de diámetros son próximos a los definidos por la boquilla calibrada de la extrusora de filamento.

Mediciones	Muestra N° 1		Muestra N° 2		Muestra N° 3		Muestra N° 4	
	Ra [μm]	Ry [μm]	Ra [μm]	Ry [μm]	Ra [μm]	Ry [μm]	Ra [μm]	Ry [μm]
Conteo	5	5	5	5	5	5	5	5
Promedio	0,45	1,90	0,42	1,86	0,74	3,16	1,09	5,00
Máx.	0,56	2,30	0,66	2,71	0,90	3,75	1,46	6,27
Mín.	0,25	1,11	0,30	1,42	0,54	2,34	0,77	3,65
Rango	0,32	1,19	0,36	1,29	0,36	1,41	0,69	2,62
σ	0,14	0,52	0,14	0,51	0,18	0,72	0,25	0,97
3σ	0,41	1,56	0,43	1,53	0,52	2,15	0,74	2,90

Tabla 2: Resultados de las mediciones de rugosidad superficial de los filamentos.

Mediciones	Muestra N° 1	Muestra N° 2	Muestra N° 3	Muestra N° 4
	Ancho [μm]	Ancho [μm]	Ancho [μm]	Ancho [μm]
Conteo	5	5	5	5
Promedio	1660,13	1984,60	1557,00	1555,32
Max.	1685,28	2120,43	1567,06	1602,27
Min.	1634,97	1848,78	1546,94	1468,96

Tabla 3: Resultados de las mediciones del diámetro de los filamentos.

En la figura 1 se muestran imágenes de microscopia electrónica de barrido de las muestras de los diferentes filamentos fabricados. La muestra NC 1 posee una distribución de fibras homogénea, respetando la anisotropía generada por el sentido del conformado por la extrusión. Las muestras NC2, NC3 y NC 4 poseen diferentes tipos de discontinuidades, tales como poros, desorientación de fibras y escamados, respectivamente.

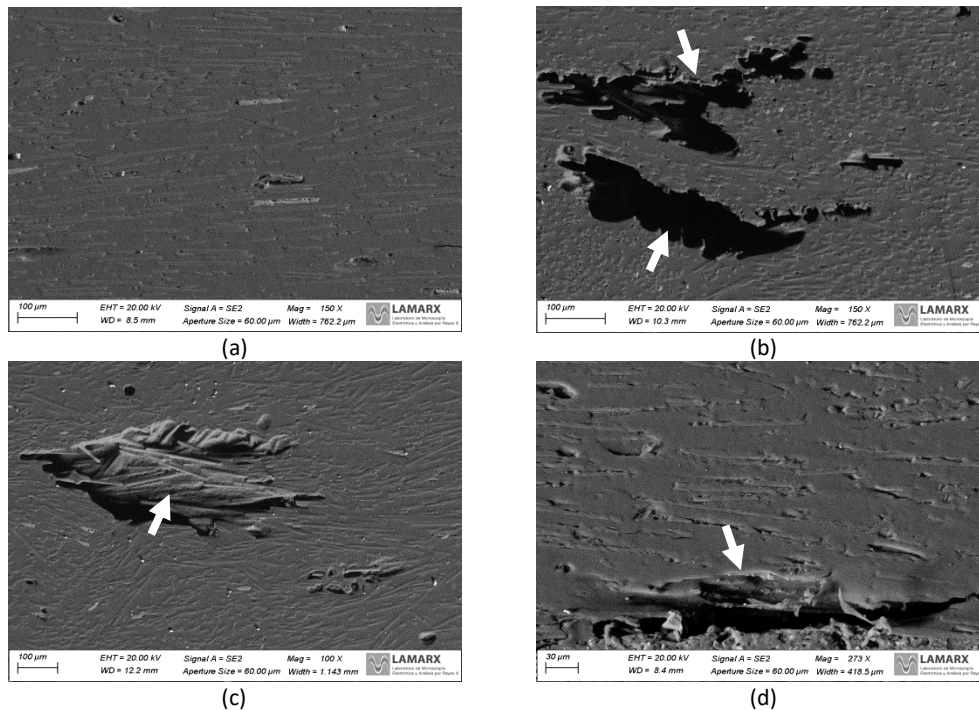


Figura 1: Imágenes micrográficas tomadas con SEM de las secciones longitudinales de los filamentos. (a) Muestra NC1. Magnificación: 150x. (b) Muestra NC2. Magnificación: 150x. (c) Muestra NC3. Magnificación: 100x. (d) Muestra NC4. Magnificación: 273x.

Referencias

- [1] Ning F, Cong W, Qiu J, Wei J, Wang S. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Composites Part B* 2015;80:369–78. doi:10.1016/j.compositesb.2015.06.013.
- [2] Sebastian. G (2021) Untersuchungen zur Filamentherstellung von recyceltem PA6 für das Fused-Filament-Verfahren (FFF) [Tesis de maestría no publicada]. Technische Universität München.
- [3] Kerschl. M (2020) Untersuchung und Validierung der Filamentherstellung für die additive Fertigung [Tesis de maestría no publicada]. Technische Universität München.
- [4] ISO. (1997). Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial. (14125). <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0013484>.

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE ARCILLAS NATURALES DE LA PROVINCIA DE SAN LUIS

D. B. Tagua*, B. P. Barbero y J. A. González

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis – CONICET.
Almirante Brown 1455, San Luis, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): deborabelentagua@gmail.com

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Tres arcillas naturales obtenidas desde suelos de la Provincia de San Luis fueron calcinadas a distintas temperaturas, entre 200 CCy 900 CC, para estudiar los cambios estructurales y la estabilidad del material cerámico obtenido. Para esto, se realizaron análisis térmicos (TGA-DSC), difracción de rayos X (DRX) y un estudio de resistencia a la desintegración en medio acuoso. Los resultados demostraron que a 200 CC se produce la illitización de la fase montmorillonita, a alrededor de 600 CC ocurre la deshidroxilación y comienza la sinterización de las arcillas. Finalmente, a 700 CC se logra adecuada resistencia a la desintegración.

Las arcillas naturales suelen ser mezclas de varias fases cristalinas y generalmente contienen diversas impurezas, dependiendo del lugar de dónde se las obtenga. Cuando las arcillas se someten a tratamientos térmicos, se produce deshidratación, deshidroxilación y descomposición de algunos componentes de las arcillas. El resultado final es un material cerámico con cierta resistencia a la erosión hídrica, lo cual es una característica importante si la pieza cerámica se usará en contacto con alguna solución acuosa. En este trabajo, se evaluó el efecto de la temperatura de calcinación sobre la naturaleza y la resistencia a la desintegración de 3 arcillas naturales obtenidas desde suelos de la Provincia de San Luis.

Las muestras de suelo se extrajeron en zonas aledañas a la ciudad de San Luis: Las Chacras, Potrero de los Funes y Los Puquios. Mediante el método de flotación se separó la fracción correspondiente a las arcillas, quedando limo y arena como subproductos. Las arcillas obtenidas se denominaron C (la de Las Chacras), P (la de Potrero de los Funes) y L (la de Los Puquios). La calcinación se realizó al aire, en un horno eléctrico, con incrementos de temperatura de 50 CC desde temperatura ambiente hasta 900 CC manteniendo constante cada valor de temperatura durante 30 minutos. A cada temperatura se extrajo una muestra, la cual se denominó con la letra correspondiente (C, P o L) seguida de un número que representa la temperatura. Las arcillas originales se estudiaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) usando un equipo Shimadzu TGA-50H y calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un Shimadzu DSC-60. Las muestras calcinadas a cada temperatura fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) en un equipo Rigaku Ultima IV, con una fuente de radiación de Cu K α y filtro de níquel, operado a 30 kV y 20 mA. Por otro lado, las arcillas se hidrataron hasta obtener una pasta y se moldearon en forma de pellets cilíndricos de 9mm de diámetro por 10 mm de largo, se secaron a 60 CCy se calcinaron a temperaturas seleccionadas. Luego, estos pellets se sometieron a un ensayo de resistencia a la desintegración, sumergiéndolos en agua y aplicando agitación ultrasónica durante 1 hora. Al cabo de esto, los pellets se extrajeron, se secaron, se calcinaron a 200 CCy se pesaron, para determinar la pérdida de masa durante el ensayo.

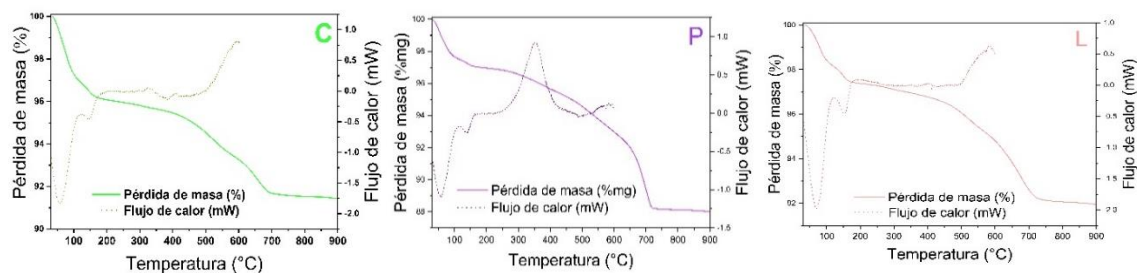


Figura 1: Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los resultados del análisis térmico (TGA-DSC) se muestran en la Figura 1. Como puede observarse, las tres arcillas presentan pérdidas de masa en dos etapas por debajo de 200 CC relacionadas a eventos endotérmicos en las curvas de DSC, que pueden asignarse a deshidratación. La primera etapa, a alrededor de 60-70 CC corresponde a la pérdida de agua adsorbida, mientras que la etapa a 140 CC corresponde a pérdida de agua de coordinación. Entre 200 CC y 450 CC, solamente la arcilla P exhibe una pérdida de masa asociada a un evento exotérmico, el que podría deberse a la descomposición de materia orgánica. De hecho, durante el procesamiento de la muestra de suelo para obtener la fracción de esta arcilla, se detectó un olor característico atribuible a la presencia de materia orgánica. Entre 450 CC y 600 CC se detecta una pérdida de masa asociada a un evento exotérmico, que puede asignarse a la deshidroxilación de las arcillas, mientras que la pérdida de masa entre 600 CC y 725 CC se debería a la descomposición de la calcita [1].

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de las arcillas calcinadas a las temperaturas más relevantes. Usando la base de datos JCPDS - ICDD, se pudo determinar que las arcillas obtenidas desde las muestras de suelo presentaron una mezcla de fases, entre las cuales se pudieron identificar: montmorillonita (M: PDF 00-013-0135), illita (I: PDF 00-026-0911), caolinita (K: PDF 01-078-2110), albita (A: PDF 01-084-0982) y otras impurezas, tales como cuarzo (Q: PDF 00-033-1161), feldespato (F: PDF 00-019-0932) y calcita (C: PDF 01-072-1652). Desde estos resultados se puede deducir que las fases montmorillonita, illita y caolinita en la arcilla L están mejor cristalizadas que en las arcillas C y P. Por otro lado, la arcilla P se distingue por contener calcita. En cuanto al efecto de la temperatura de calcinación, se observa que en las tres arcillas calcinadas a 200 CC desaparecen las líneas de difracción de la montmorillonita, lo cual se debe al colapso de esta estructura, en acuerdo con la deshidratación detectada en los análisis térmicos. Al aumentar la temperatura de calcinación hasta 450 CC se conservan todas las fases detectadas antes y se observa una mayor intensidad relativa de la señal de illita, debido a la illitización de la montmorillonita a esa temperatura [2]. A 600 CC prácticamente desaparecen las líneas de difracción de caolinita y a 750 CC deja de detectarse la calcita, en línea con la descomposición observada por análisis térmico. Finalmente, a 900 CC sólo se detecta cuarzo y la fase illita.

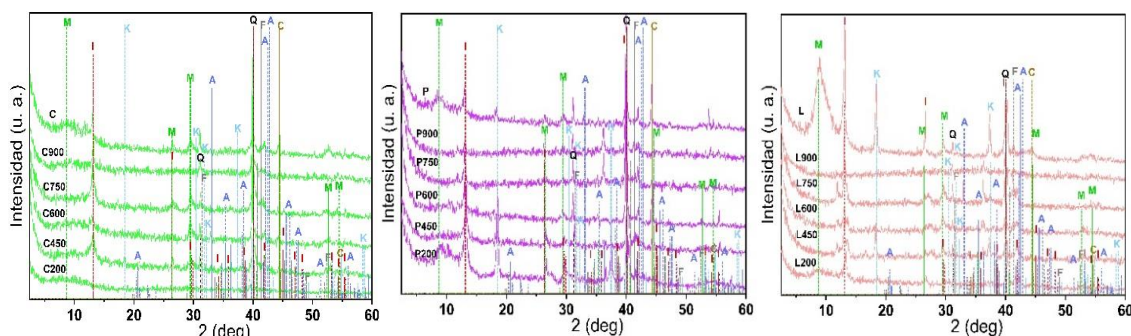


Figura 2: Resultados de difracción de rayos X de las 3 muestras de arcillas naturales calcinadas a distintas temperaturas.

Para estudiar la resistencia a la desintegración, se decidió calcinar los pellets a 500, 600, 700, 800 y 900 CC. En la Tabla 1 se muestran las pérdidas de masa porcentuales. Las muestras calcinadas a 500 CC se desintegraron total o parcialmente demostrando que esta temperatura resulta insuficiente para estabilizar la cerámica. Al calcinar a 600 CC, la muestra L presentó una ligera desintegración, mientras que las muestras C y P resultaron estables, por lo que puede deducirse que esta sería una temperatura mínima de calcinación. Las muestras calcinadas a 700 CC o más, presentaron variaciones de peso inferiores a $\pm 0,6\%$, confirmando la estabilidad mecánica de los pellets.

Material	Temperatura de calcinación (CC)				
	500	600	700	800	900
C	28,97%	-0,01%	-0,59%	-0,39%	-0,01%
P	38,87%	-0,31%	-0,39%	-0,27%	0,01%
L	100,00%	12,47%	0,14%	0,01%	0,02%

Tabla 1: Pérdidas de masa porcentuales calculadas como: $\frac{(m_o - m_f) \cdot 100}{m_o}$, siendo m_o la masa inicial y m_f la masa final del pellet sometido al ensayo de resistencia a la desintegración.

La mayor dificultad para sinterizar la arcilla L puede deberse a que esta arcilla presenta una mayor cristalinidad en todas las fases de arcilla detectadas (montmorillonita, illita y caolinita), en tanto que las arcillas C y P presentan fases más amorfas o de granulometría más pequeña. Durante el proceso de sinterizado, es esperable que las arcillas más amorfas o de granulometría más pequeña, lo hagan a temperatura un poco menor que las fases mejor cristalizadas [3].

Finalmente, los resultados de este trabajo permiten concluir que las arcillas naturales obtenidas desde suelos de la Provincia de San Luis están constituidas, principalmente, por una mezcla de montmorillonita, illita y caolinita. Las arcillas C y P, que presentan fases más amorfas con menor granulometría, pueden sinterizarse adecuadamente por calcinación a 600 CC, mientras que la arcilla L requiere una temperatura de calcinación de 700 CC.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la UNSL, al CONICET y al FONCyT por el financiamiento recibido.

Referencias

- [1] A. Elgamouz, N. Tijani, I. Shehadi, K. Hasan, M. A. Kawam, Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support, Heliyon Volume 5, Issue 8, August 2019. (Paper)
- [2] D. Savage, J. Wilson, S. Benbow, H. Sasamoto, C. Oda, C. Walker, D. Kawama, Y. Tachi, Using natural systems evidence to test models of transformation of montmorillonite, Applied Clay Science Volume 195, 2020. (Paper)
- [3] D. M. Moore and R. C. Reynolds Jr, X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals 2nd Edición, Oxford University Press, 1997, 150-200.

ESTUDIO DEL CURADO DE UNA MATRIZ EPOXI UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

F. Urrutipi^(1,2), E. Mikkelson^(3,4), A. Kang^(1,2) y M. Actis^(3,4)

- (1) Departamento de Ingeniería en Materiales, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
- (2) Laboratorio de Investigación en Metalurgia Física (LIMF), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
- (3) Departamento de Ingeniería Aeroespacial, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
- (4) Grupo de ensayos Mecánicos Aplicados (GEMA), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (Facundo Urrutipi): facundo.urrutipi@unlp.edu.ar

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Conocer la variación de las propiedades mecánicas que sufren las resinas epoxi frente a distintas condiciones de curado es de suma importancia cuando se trabaja, por ejemplo, en la reparación de turbinas eólicas ya que se debe garantizar un desempeño óptimo en cuanto a propiedades mecánicas y el tiempo disponible para hacer el trabajo es una condición limitante. En el presente trabajo, se han estudiado las propiedades térmicas y mecánicas resultantes del curado de una matriz polimérica de tipo epoxi utilizadas en la fabricación de materiales compuestos. Se estudió la influencia que produce la modificación de distintos parámetros (tiempo y temperatura) en las propiedades mecánicas de la resina sin presencia de refuerzos. Los resultados indican que a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de curado, se incrementa la conversión de la resina hasta cierto punto donde se vuelve asintótica, tendencia que también se observa en sus propiedades mecánicas.

La matriz de naturaleza polimérica determinará la mayoría de los procesos degradativos o de daño que sufrirá el material compuesto en servicio (resistencia química, absorción de agua, delaminación, etc.). El curado de la resina polimérica es un proceso que modifica la estructura del material mediante el incremento de los entrecruzamientos y cuando éste no es alcanzado en cierto grado, las propiedades mecánicas disminuyen y los procesos degradativos antes mencionados se acentúan [1]. En este trabajo se estudió la influencia de las condiciones de curado en las propiedades mecánicas de las resinas termoestables de tipo epoxi mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microdureza Vickers (HV).

Para la preparación de las muestras se mezclaron 10 g de compuesto epoxi o componente A (Bisfenol-A-epiclorhidrina) y 2g de endurecedor o componente B (Poli-amino y amidas), respetando la relación de peso indicada en la ficha técnica provista por el fabricante. Las partes se mezclaron durante 5 minutos hasta obtener una preparación homogénea con bajo contenido de burbujas. A continuación, las muestras fueron curadas en el equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido *Shimadzu DSC-60* donde primero se varió la temperatura y, en segundo lugar, el tiempo. Posteriormente, se obtuvieron los calores residuales mediante un *postcurado* dinámico para ambos parámetros. Por otro lado, se mantuvieron constantes los parámetros de atmósfera (nitrógeno) y caudal (30 ml/min) para todos los ensayos. Previo al *postcurado*, se procedió a la medición de microdureza con una carga de 100g durante 10s. Se llevaron a cabo 5 mediciones en cada una de las muestras respetando las distancias mínimas especificadas en la norma ISO 19278-2019 y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.

Muestra	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13
Temperatura [°C]	60	70	80	100	80	80	80	80	80
Microdureza [Hv]	11,5	15,1	14,9	13,3	-	-	-	-	-
Tiempo [min]	40	40	40	40	10	20	30	40	50
Microdureza [Hv]	-	-	-	-	8	12,3	9,5	14,9	13,3

Tabla 1: Valores de dureza obtenidos para las distintas condiciones de curado

En las Figuras 1a) y b), se muestran las curvas obtenidas por DSC al hacer un *postcurado* dinámico desde temperatura ambiente hasta los 250°C en las muestras que fueron sometidas previamente a distintas condiciones de curado isotérmico.

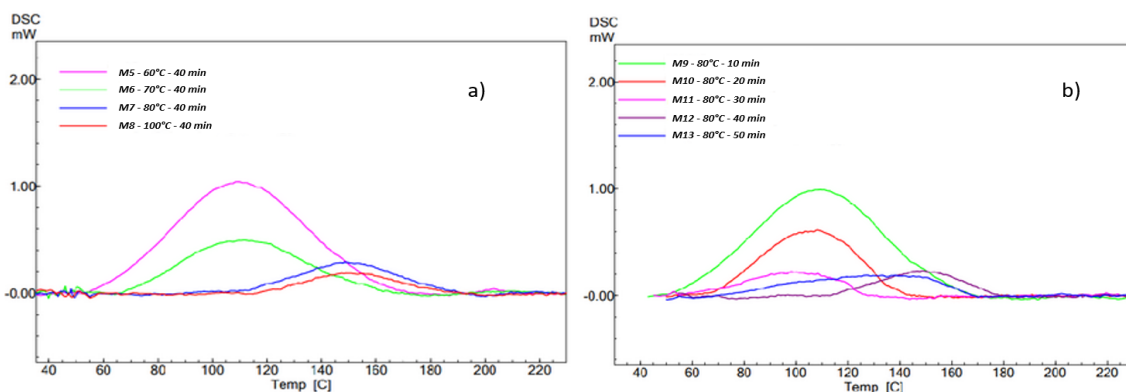


Figura 1. *Postcurado* dinámico para muestras de resina epoxi curadas previamente de manera isotérmica **a)** variando la temperatura 60, 70, 80, 100°C durante 40 minutos. **b)** variando el tiempo 10, 20, 30, 40 y 50 min a 80°C.

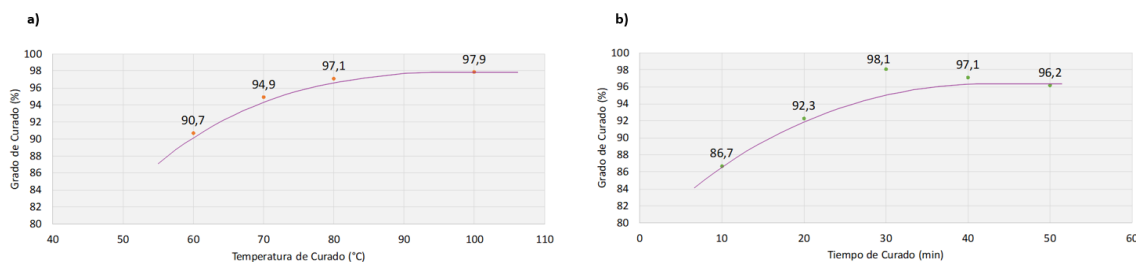


Figura 2. Grado de curado para distintas condiciones de curado isotérmico **a)** para distintas temperaturas de isoterma y **b)** para distintos tiempos de curado isotérmico.

Se puede observar en las Figuras 1a) y b) que a medida que aumenta la temperatura y tiempos de curado isotérmico, también lo hace la T_{pico} exotérmico, mientras que el calor residual disminuye. Esto significa que cuando ambas condiciones aumentan, se favorece el avance de la reacción de curado dando lugar al avance del entrecruzamiento, que es el resultado de reacciones químicas impulsadas por el calor generado, por ejemplo, calor exotérmico de reacción o calor suministrado externamente. [2]

En la Figura 2a) se observa que para el mismo tiempo de mantenimiento (40 minutos), los grados de curado obtenidos aumentan conforme lo hace la temperatura y que en los rangos de 70-90°C se obtienen los mayores grados de curado con solo 3% de variación entre un extremo y el otro. [3]

En el caso de la Figura 2b) se aprecia que, para una temperatura de curado isotérmico de 80°C, el grado de curado es creciente hasta los 30 minutos, donde se logra el mayor grado de conversión, siendo éste de 98,1% con una variación de 5,8% entre 20 y 30 minutos.

Los cálculos de los porcentajes de curado alcanzado para ambas condiciones se correlacionan en la mayoría de los casos con los valores de microdureza obtenidos posteriormente, por lo cual es una combinación de ensayos muy útil para este tipo de práctica, aunque presenta pequeñas desviaciones. Con los resultados obtenidos mediante estos ensayos podemos comprender el comportamiento de la resina a distintas condiciones de curado y gracias a ello definir cuáles son las ventanas de tiempos y temperaturas óptimas a las cuales trabajar para obtener las mejores propiedades mecánicas.

Referencias

- [1] JP. Pascault y RJ. J. Williams, *Epoxy polymers New Materials and Innovations*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [2] F.C. CAMPBELL, *Structural Composite Materials*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2010
- [3] A. BERNATH, L. KARGER, & F. HENNING, *Accurate Cure Modeling for Isothermal Processing of Fast Curing Epoxy Resins*, Polymer, Germany, 2016.

TÉCNICA DE ENSAYO MECÁNICO DE MUESTRAS REDUCIDAS EN MASA

Luciano Attorresi^{(1)*}, Ricardo Sanabria⁽¹⁾, Axel Fariñas⁽¹⁾ y Carlos Daniel Anello⁽¹⁾

(1) División de Daño por Radiación, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Centro Atómico Constituyentes, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: lucianoattorresi@cnea.gov.ar

Tópico: T5 Caracterización de materiales. **Categoría:** C4 Trabajos realizados por jóvenes profesionales.

Poder caracterizar el comportamiento mecánico de un material mediante la utilización de muestras reducidas en masa es de gran interés en la industria nuclear. En esta presentación, se muestran los avances obtenidos en la técnica de Small Punch Test (SPT) a la hora de realizar estos estudios para distintos materiales.

En los laboratorios de la División Daño por Radiación de la Gerencia de Materiales en la CNEA, uno de los temas de estudio, es el conocimiento del estado de fragilidad de los aceros estructurales utilizados en instalaciones nucleares, principalmente el acero del recipiente a presión.

Mediante ensayos de impacto “Charpy” a distintas temperaturas, de muestras irradiadas a distintos flujos, se obtienen las curvas de la figura 1. Dado que las muestras fueron expuestas a distintos flujos de neutrones, pero todas fueron expuestas a la misma fluencia (flujo integrado en el tiempo), definimos el factor de avance “FA” en la irradiación, como el flujo en la muestra sobre el flujo en la pared del recipiente a presión. Conocer el comportamiento de las muestras según el factor de avance es importante a la hora de analizar los resultados de los programas de vigilancia y además para conocer las limitaciones en irradiaciones en reactores de investigación para predecir el comportamiento del material.

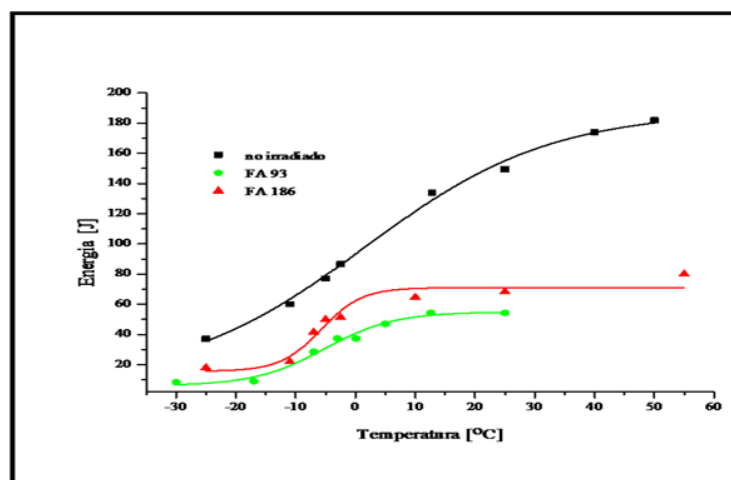


Figura 1: Curvas del ensayo de Charpy mostrando el corrimiento en la transición dúctil-frágil entre el material no irradiado y el irradiado para factores de avance de FA93 y FA186 respectivamente.

Dado que los ensayos reducidos en masa permiten conocer características fundamentales de los materiales utilizando volúmenes de material muy pequeños, se desarrolló un dispositivo de Small Punch Test (SPT) para muestras de 10 mm de diámetro. Se realizaron ensayos de muestras del mismo acero SA-508 utilizado en la obtención del corrimiento mostrado en la Figura 1, a distintas temperaturas y con el objeto de obtener la temperatura de transición dúctil-frágil mediante la técnica de SPT. El comportamiento de la muestra durante el ensayo puede describirse según la Figura 2.

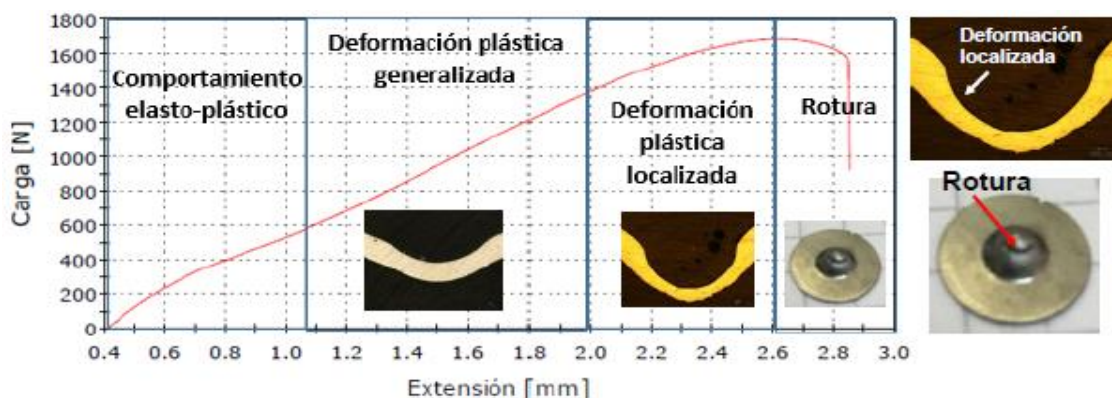


Figura 2: Comportamiento de la muestra durante el ensayo SPT.

Con el programa OriginPro8 se obtuvo el área bajo la curva que representa la energía absorbida a la rotura, la carga máxima del ensayo y la relación entre la energía y la carga máxima, utilizada por el código de prácticas europeo [1].

Se muestra la Tabla 1 con los resultados obtenidos:

T [°C]	E [J]	Fm[N]	En[mJ/N]
-180	3.81	2730	1.39
-150	4.03	2643	1.52
-145	4.1	2737	1.49
-125	3.26	2098	1.55
-85	3.65	2140	1.7
-25	2.72	1721	1.58
20	2.52	1609	1.39
20	2.36	1628	1.44
95	2.25	1496	1.5
165	2.07	1524	1.35

Tabla 1: Resultados obtenidos de los ensayos realizados.

En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos de SPT realizados.

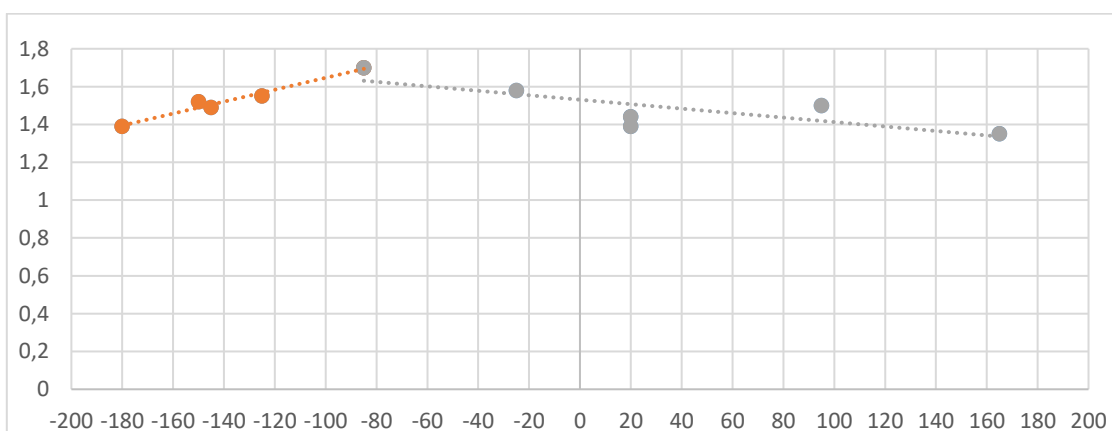


Figura 3: Energía normalizada vs temperatura de ensayo.

Lo expuesto en la Figura 3 se corresponde con el comportamiento visto en la bibliografía [2, 3]. Se observa un cambio en la recta de tendencia a partir de -90°C aproximadamente.

Se continuará trabajando para poder obtener la relación entre los resultados STP y los ensayos de Charpy.

Referencias

- [1] Aníbal Carlos Di Luch, Estudio de la naturaleza de los defectos creados por irradiación neutrónica que provocan la fragilización de aceros de recipientes a presión de centrales nucleares
- [2] Min-Chul Kima, Yong Jun Oh, Bong Sang Lee, Evaluation of ductile–brittle transition temperature before and after neutron irradiation for RPV steels using small punch tests.
- [3] M. Bruchhausen, E. Altstadt, K. Matocha, European standard on small punch testing of metallic materials.



ANÁLISIS COMPLETO DE DEPÓSITO EN FILTROS DEL SISTEMA DE REFRIGERACIÓN DEL ESTATOR DE UNA CENTRAL NUCLEAR

A. Drazer*⁽¹⁾, **A. Kinbaum**⁽¹⁾, **B. Bosco Ackerman**⁽¹⁾, **M. J. Arias**⁽¹⁾ y **M. Chocrón**⁽¹⁾

(1) Departamento de Química y Procesos de Instalaciones Nucleares, Gerencia de Coordinación Proyectos CNEA-NASA, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

agostinadrazer@cnea.gob.ar

Tópico: T5 Procesamiento y caracterización de materiales. **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

Se recibió una muestra de un filtro de polipropileno denominado POLYSAN-PKP que fue enviado por Nucleoeléctrica Argentina S.A. para su análisis. Este filtro pertenece al sistema de refrigeración de agua del estator de la Central Nuclear Embalse (CNE). El filtro, de poro de 1,2 μm , contenía un depósito sólido de color negro en su superficie, el cual se encomendó caracterizar. Como el estator está constituido mayoritariamente de cobre metálico, se planteó la hipótesis de que el depósito estuviese compuesto por productos de corrosión del cobre, aunque por su aspecto también podría tratarse de un residuo carbonoso. Inicialmente, se hicieron análisis de tipo elemental por método FRXT y cálculo de materia orgánica por calcinación y diferencia de masa. En una segunda etapa, se decidió hacer análisis complementarios para profundizar la caracterización del depósito, los cuales incluyeron SEM - EDAX y FTIR.

La muestra llegó con humedad en exceso, al punto de mojar objetos al contacto simple. En la Figura 1, se observa el medio filtrante de color negro debido al depósito y el soporte superior extraído de color blanco.

Para el análisis elemental se fraccionó la muestra, y se secaron cuatro porciones. Posteriormente, se llevaron a solución mediante un procedimiento de digestión ácida en microondas. Estas soluciones fueron analizadas por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (FRXT) con un equipo Picofox S2 de Bruker, donde se determinó el **contenido promedio de Cu en el filtro (4,7%)**.

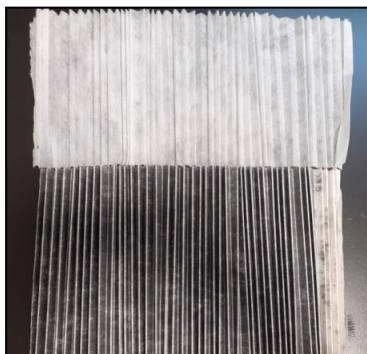


Figura 1: Fotografía del filtro proveniente del estator.

Complementariamente a la cuantificación elemental, debido a que no es posible determinar carbono y materia orgánica por FRXT, se decidió hacer un procedimiento comparativo de pesaje de muestras pre- y post-calcinación siguiendo un protocolo ampliamente utilizado para determinar el porcentaje de materia orgánica por pérdida de peso por ignición (LOI) a elevadas temperaturas [1][2]. Esta técnica se basa en la premisa de que al calcinarse se elimina toda la materia orgánica presente en la muestra, pero no así los óxidos metálicos u otros compuestos inorgánicos. Debido a que la muestra parecía tener además de Cu, C o materia orgánica se decidió realizar este procedimiento para tres muestras de distinta naturaleza a modo de comparación:

- Una muestra de sólido retenido en el filtro, la cual fue desprendida del mismo mediante sonicación en metanol.
- Una muestra de grafito coloidal.
- Una muestra de óxido cúprico (CuO).

Muestra	Peso seco (mg)	Peso calcinado (mg)	Pérdida de peso (%)
Sólido extraído del filtro	1,8	0,5	72,2
Grafito Coloidal	34,4	0,1	99,7
CuO	281,8	278,5	1,1

Tabla 1: Pérdida de peso de las muestras analizadas.

La pérdida de peso de la muestra del sólido del filtro (ver Tabla 1) indica un alto contenido relativo de materia orgánica o, por lo menos, de presencia de carbono. Para complementar el estudio, se realizó un análisis SEM-EDAX a las partículas previamente separadas del filtro. El objetivo de este análisis es realizar una inspección visual de las partículas que componen la muestra, determinar si hay heterogeneidad en las mismas y analizar sus características. Mediante EDAX se puede determinar la composición química de las partículas y al ser una técnica puntual se puede determinar el nivel de homogeneidad de la muestra. Ver Figuras 2 y 3.

El último análisis, por FTIR, se realizó con el equipo IR Nicolet 560. Se utilizó la muestra remanente del sólido que se había separado con anterioridad. También se analizó óxido de cobre para comparar las señales y determinar la presencia de éste en la muestra. El objetivo principal de dicho estudio es analizar la materia orgánica y establecer si se trata de grafito o de otro compuesto orgánico.

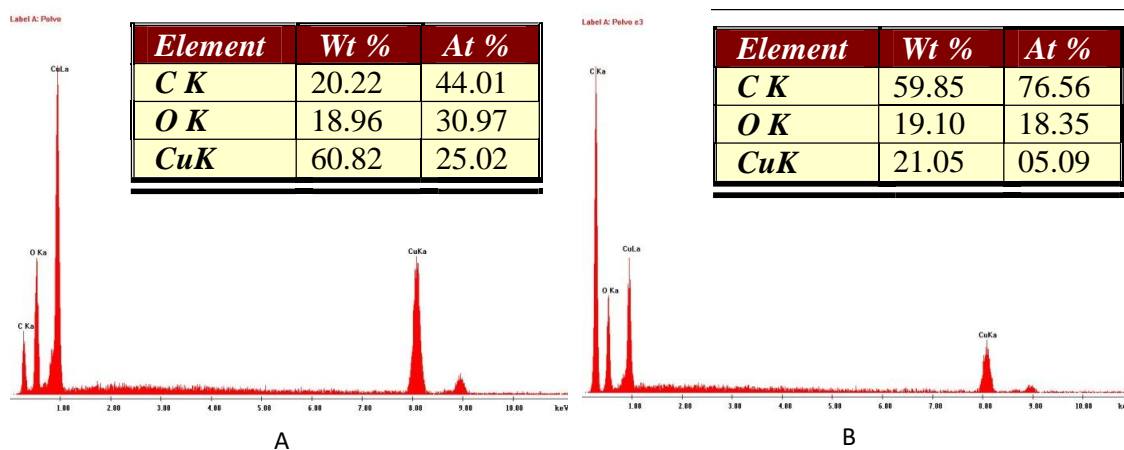


Figura 2: Espectro de muestra polvo.

A) Granos de mayor tamaño (Cu predominante). B) Granos más pequeños (C predominante).

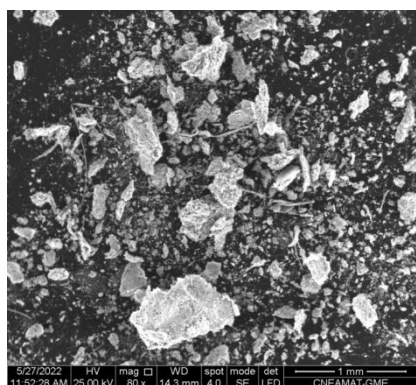


Figura 3: Fotografía tomada por el microscopio SEM: Grupo general de partículas, aumento 80x.

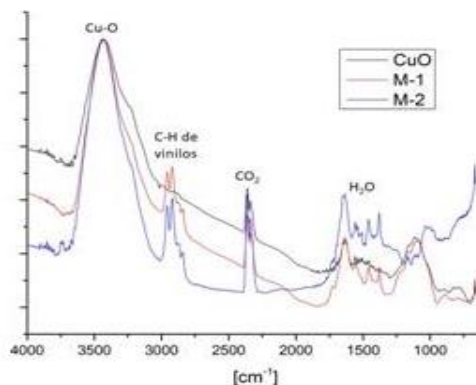


Figura 4: Resultado del análisis FTIR de las muestras en contraste con CuO

El análisis por espectroscopia FTIR del óxido de cobre dio como resultado una señal ancha del enlace Cu-O alrededor de 3400 cm^{-1} , señal que también se observó en la muestra indicando que hay dichos óxidos en la misma. Por otro lado, en la muestra se detectaron señales correspondientes con enlaces C-H alrededor de 3000 cm^{-1} y también en menores frecuencias que se superponen con la interferencia del agua (ver Figura 4). Debido a que el grafito es una molécula que únicamente posee enlaces C-C, mediante este análisis se pudo determinar que la porción orgánica de la muestra no está compuesta por grafito.

En conclusión, se determinó que el depósito de color negro en el filtro tiene un contenido de cobre del 4,7% en promedio, no habiéndose detectado otros metales. Es importante destacar que en la central se realiza el monitoreo del cobre en agua y se mantiene en especificación en el orden de las decenas de ppbs. A partir de la calcinación se determinó que posiblemente la muestra analizada tenga una composición mayoritaria de materia orgánica (72,2%), descartándose la presencia de grafito por el método FTIR. Por el mismo método, además, se confirmó la presencia de óxidos de cobre en la muestra y se observaron señales correspondientes con el enlace C-H vinílico. Los resultados parecen ser consistentes con caucho o productos de degradación del mismo [3]. Los análisis por SEM-EDAX indican que el depósito de sólido negro presente en el filtro es heterogéneo y que según el tipo de grano varía la composición.

Posteriormente, se analizó una sección de una manguera de caucho perteneciente al sistema utilizado durante el mantenimiento en la Central y la caracterización de la misma resultó consistente con la parte orgánica hallada en el filtro. Es decir, que la materia orgánica hallada se le atribuye a la degradación de un componente externo al sistema durante el mantenimiento.

Agradecimientos: Se agradece la participación de todos los sectores de CNEA mencionados en este trabajo, en particular a los siguientes grupos: Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales, Departamento de Fundamentos y Aplicaciones de la Química perteneciente a la Gerencia Química, CNEA. Se agradece a la CNE – NA-SA por confiar en CNEA para hacer el trabajo y enviarnos toda la información requerida para su análisis.

Referencias

- [1] E. Shulte, B.G Hopkins, Estimation of organic matter by weight loss-on-ignition, Spec. Publ. 46. SSSA, Madision, WI. P 21-13, 1996.
- [2] Mercedes Eyherabide, Comparación de métodos para determinar carbono orgánico en suelo, INTA Balcarce, Fac. Ciencias Agrarias, 2014.
- [3] <https://www.mexpolimeros.com/caucho.html>
- [4] Bera, Madhab, Maji, Pradip, Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018.

Tecnología de Superficies, Tratamientos Térmicos y Transformaciones de Fases



COMPARACIÓN DE PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS DE TiAlN DEPOSITADOS EN ACERO MARTENSÍTICO AISI 420 MEDIANTE PVD POR ARCO CATÓDICO Y MAGNETRON SPUTTERING

Franco Fleitas*⁽¹⁾ y **Eugenia Dalibón**⁽¹⁾

(1) Grupo de ingeniería en Superficies, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ing. Pereyra 676, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): franco_fleitas1@hotmail.com

Tópico: T6 Tecnología de superficies, tratamientos térmicos y transformaciones de fases. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

En el presente trabajo se compararon las propiedades tribológicas de dos recubrimientos de TiAlN depositados sobre acero martensítico AISI 420 mediante PVD, uno de ellos por arco catódico y el otro por Magnetron Sputtering. Se midió el espesor de recubrimiento con un microscopio óptico, se realizaron ensayos de desgaste mediante Pin-on-disk y se evaluó su adhesión mediante ensayos de scratch test e indentaciones Rockwell C. Los resultados indicaron que el recubrimiento realizado mediante la técnica de PVD por arco catódico respondió de mejor manera tanto al desgaste como a la adhesión.

Los recubrimientos duros se han convertido en la solución de problemas como la corrosión y el desgaste [1]. La técnica PVD (Physical Vapor Deposition) es uno de los procesos más utilizados para la obtención de recubrimientos duros, en este caso los dos recubrimientos estudiados fueron aplicados mediante este método, pero haciendo uso de distintas técnicas, uno de ellos se realizó mediante MS (Magnetron Sputtering) [2] al cual denominaremos a lo largo del trabajo como MS-TiAlN, y en cambio el restante se aplicó mediante PVD por arco catódico al que llamaremos Arc-TiAlN. Las dos técnicas consisten en extraer a partir de medios físicos el material a depositar, para posteriormente mediante diferencia de potencial lograr la deposición y formación del recubrimiento deseado.

En este trabajo se estudiaron y compararon las propiedades tribológicas de estos dos recubrimientos de TiAlN, depositados sobre acero martensítico AISI 420.

Las muestras analizadas fueron discos de 25 mm de diámetro y 2 mm de espesor, las cuales fueron templadas y revenidas previamente, luego fueron lijadas a 1000. La deposición de los recubrimientos se realizó por PVD en dos empresas de Argentina con técnicas diferentes, por arco catódico y magnetron sputtering.

Posteriormente las muestras recubiertas, se cortaron e incluyeron en resina fenólica una de cada recubrimiento, se lijaron a 1000 y pulieron a espejo para luego ser observadas en el microscopio óptico y así obtener el espesor de éstos.

Además, se realizaron nanoindentaciones para conocer los valores de dureza de ambos recubrimientos y sus respectivos módulos de Young. Luego para evaluar el comportamiento al desgaste se realizaron ensayos de pin-on-disk bajo la norma ASTM G99 con 10N de carga, radio 7mm, distancia recorrida de 500m y una bolilla de alúmina de 6mm de radio como contraparte.

La adhesión se evaluó mediante ensayos de scratch test a carga constante, donde el procedimiento se basó en utilizar distintas cargas hasta detectar la carga crítica de cada recubrimiento, se comenzó desde 50N hasta 90N aumentando en forma escalonada cada 10N, y por último se realizaron indentaciones Rockwell C con una carga de 150 kg durante 10 segundos según la norma VDI 3198.

Los espesores promedio que se obtuvieron fueron para el caso del Arc-TiAlN ($2,91 \pm 0,15$) μm y para el MS-TiAlN ($2,26 \pm 0,16$) μm .

Para el MS-TiAlN la nanodureza fue de (32 ± 1) GPa y el módulo de Young (375 ± 20) GPa y en el caso del Arc-TiAlN se obtuvo una nanodureza de (41 ± 5) GPa y un módulo de Young de (348 ± 29) GPa.

En los ensayos de pin-on-disk, se evaluó la tasa de desgaste a partir del volumen perdido por cada recubrimiento, donde se pudo observar que el volumen que perdió el MS-TiAlN es 6 veces más que para el Arc-TiAlN, por lo tanto, se puede ver un comportamiento al desgaste del Arc-TiAlN más satisfactorio, esto puede deberse a la diferencia de dureza y módulo de Young que presentan ambos recubrimientos. En la Figura 1 se expresan dichos resultados. Ambos recubrimientos mejoraron el comportamiento al

desgaste respecto al acero sólo templado y revenido, los cuales redujeron la tasa de desgaste a la tercera parte.

En los ensayos de adhesión, para el caso de scratch test, la carga crítica en el recubrimiento Arc-TiAlN fue 60N, mientras que para el MS-TiAlN fue 50N, para estas cargas las fallas que se observaron fueron del tipo cohesivas, pero para valores mayores, a partir de los 70N se pudo notar que para el caso del MS-TiAlN el recubrimiento se desprendía totalmente y se observaba el material base, mientras que para el Arc-TiAlN no se percibieron fallas del tipo adhesivas a lo largo de todo el rango de cargas, si bien la profundidad de las huellas fueron superiores al espesor de recubrimiento, al parecer éste se deforma acompañando al sustrato sin desprenderse.

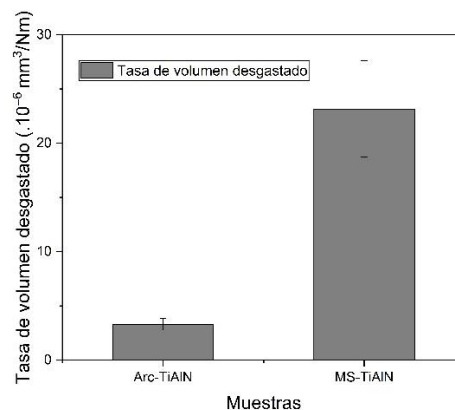


Figura 1: Gráfico de la tasa de volumen desgastado.

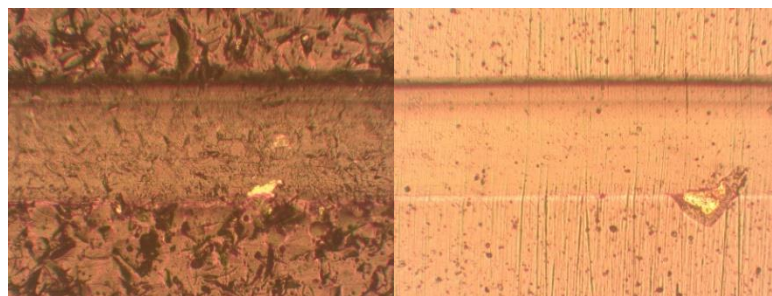


Figura 2: Micrografías ópticas de huellas de ensayo scratch test en MS-TiAlN (izquierda) y Arc-TiAlN (derecha).

Por otro lado, las indentaciones Rockwell C, en las probetas recubiertas con Arc-TiAlN se pudieron clasificar las distintas indentaciones según la norma VDI 3198, pero no fue así para el recubrimiento MS-TiAlN, ya que al momento de observar las mismas en el microscopio óptico, la superficie era muy irregular impidiendo dicha clasificación, por este motivo fue dificultoso hacer una comparación entre los dos recubrimientos de acuerdo a la clasificación que hace la norma, aun así se pudo observar que en el caso del Arc-TiAlN se presentaron pequeñas fisuras alrededor de las indentaciones, y para el caso del MS-TiAlN observándolas en el microscopio óptico con un aumento de 200x se pudieron observar pequeños desprendimiento en el borde.

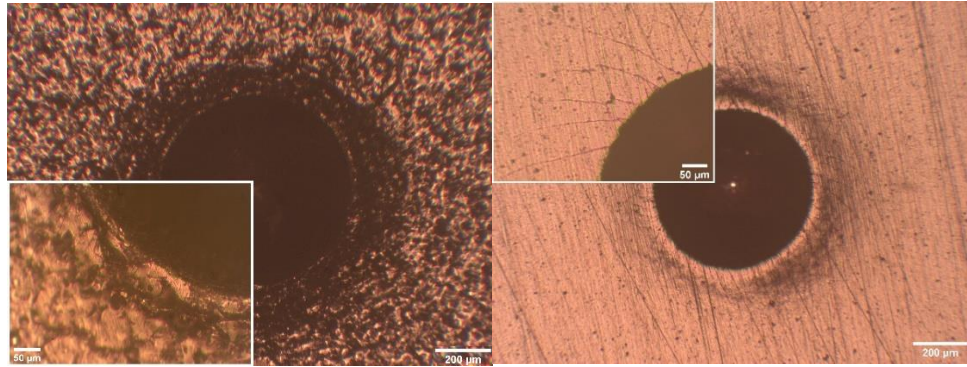


Figura 3: Micrografía de indetaciones Rockwell C en MS-TiAlN (izquierda) y Arc-TiAlN (derecha).

En conclusión, se puede indicar que el recubrimiento Arc-TiAlN respondió de mejor manera en los ensayos de desgaste (pin-on-disk), donde se pudo ver que la tasa de volumen perdido en las muestras con este recubrimiento fue menor al volumen que perdieron las de MS-TiAlN, y en cuanto a su adhesión, el Arc-TiAlN respondió mejor tanto en condición dinámica como estática respecto al MS-TiAlN. Esto podría deberse a que mediante PVD por arco catódico se logran recubrimientos con menos defectos, más uniformes y con mayor densidad debido a que se realiza una filtración de las llamadas “microgotas”, lo que mejora su calidad.

Agradecimientos: A Gonzalo Schierloh y Tomas Källsten por la ayuda en laboratorio y al Grupo de Ingeniería en Superficies por la colaboración en la realización de ensayos y por las enseñanzas brindadas.

Referencias

- [1] P. A. Guzmán Durán, W. Aperador Chaparro, J. L. Caballero Gómez, Efecto del ángulo de incidencia sobre monocapas de HfN expuestas a fenómenos de corrosión erosión, *Ciencia e ingeniería Neogranadina* 25(1), 2015, 5-15.
- [2] J. Yasin, S. Selvakumar, P. Mathan Kumar, R. Sundaresan, K.M Arunraja, Experimental study of TiN, TiAlN and TiSiN coated high speed steel tool, *Materials Today: Proceedings* 64, 2022, 1707–1710.



COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO AL DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS DE AlCrN Y TiAlN DEPOSITADOS POR PVD SOBRE ACERO AISI 4140

S. A. Pesce^{*(1)}, A. J. Maskavizan⁽¹⁾

(1) Grupo de Ingeniería de Superficies, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Ing. Pereyra 676, C. del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): stefanoandres54@gmail.com

Tópico: T6 Tecnología de superficies, tratamientos térmicos y transformaciones de fases. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Los recubrimientos cerámicos ternarios depositados mediante PVD presentan múltiples aplicaciones en herramientas para el corte y conformado de metales, entre otras industrias. La incorporación de aluminio en los recubrimientos de TiN y CrN mejora su estabilidad térmica y su resistencia al desgaste. En este trabajo se estudia la adhesión y resistencia al desgaste por deslizamiento y por abrasión de recubrimientos de AlCrN y TiAlN depositados sobre acero AISI 4140 templado y revenido. El recubrimiento de AlCrN presentó mejor adhesión, menor coeficiente de rozamiento y mayor resistencia al desgaste que el TiAlN.

Los recubrimientos cerámicos depositados mediante técnicas de PVD (Physical Vapor Deposition) son ampliamente utilizados en la industria de corte y mecanizado de materiales metálicos. Uno de los primeros recubrimientos utilizados con este fin fue el nitruro de titanio (TiN), el cual permite aumentar hasta 10 veces la vida útil de las herramientas. Sin embargo, los métodos actuales de la industria requieren mayores velocidades, más eficiencia y mayores tasas de remoción de material, por lo que los recubrimientos convencionales pueden no cumplir con estas demandas. Uno de los métodos para mejorar las propiedades térmicas, mecánicas y tribológicas es formando compuestos ternarios como el TiAlN, la incorporación de aluminio a la matriz de nitruro de titanio aumenta la temperatura a la cual puede llegar el filo de las herramientas durante las operaciones de mecanizado, mejorando las propiedades del TiN [1]. Otro recubrimiento muy difundido es el nitruro de cromo (CrN) el cual, debido a sus excelentes propiedades anticorrosivas, bajo coeficiente de rozamiento, alta dureza y buena resistencia al desgaste es aplicado en herramientas de inyección, extrusión y conformado de materiales como el aluminio [2, 3]. Los recubrimientos de AlCrN presentan mejor resistencia y estabilidad térmica, permitiendo su uso en aplicaciones que requieren de altas temperaturas, como, por ejemplo, moldes de fundición [4]. Además de las aplicaciones en herramientas de mecanizado y conformado, estos recubrimientos también han sido estudiados para otros ámbitos, como protección de partes mecánicas utilizadas en la compactación de bicombustibles sólidos, en la industria aeronáutica, en implementos agrícolas y hasta prótesis e implantes en biomedicina [5, 6]. En muchas de estas aplicaciones resulta indispensable que las superficies presenten una alta resistencia al desgaste, la erosión y la abrasión, así como también una alta inercia química [1, 3, 5]. Además, para que la mejora en las propiedades de los recubrimientos perdure durante su uso estos deben presentar buena adhesión al sustrato [7].

El acero AISI 4140 es un acero de baja aleación ampliamente utilizado para fabricar piezas de geometrías complejas. Esto se debe a que presenta muy buenas propiedades mecánicas, es endurecible mediante tratamientos térmicos y es fácilmente mecanizado. Sin embargo, sus propiedades tribológicas son deficientes y presenta menor resistencia al desgaste que los materiales cerámicos como el AlCrN y el TiAlN [8].

El objetivo de este trabajo es estudiar la adhesión, coeficiente de rozamiento y resistencia al desgaste por deslizamiento y desgaste abrasivo de recubrimientos de AlCrN y TiAlN depositados por PVD sobre acero AISI 4140.

Se cortaron muestras de una barra de 4140 templado y revenido de 25,4 mm de diámetro y 5 mm de espesor. Previo a la deposición de los recubrimientos, las muestras se lijaron con papel de SiC con granulometrías crecientes hasta #1000. La rugosidad de las muestras luego del lijado fue de $0,026 \pm 0,005 \mu\text{m}$. Los recubrimientos de CrAlN y TiAlN se depositaron mediante PVD por arco catódico en un equipo comercial de la empresa Oerlikon Balzers, estos recubrimientos reciben el nombre de Balinit Alcrona Pro y Balinit Futura Nano, respectivamente. El espesor de los recubrimientos se midió mediante

microscopía óptica observando la sección transversal. La adhesión de los recubrimientos se determinó mediante el procedimiento dado por la norma VDI 3198 y mediante Scratch test según la norma ASTM C1624. Se realizaron 5 indentaciones por muestra separadas entre sí una distancia mayor a diez veces su diámetro. Se aplicó una carga de 50 kg por 10 segundos usando un indentador Rockwell, las indentaciones se observaron con microscopía óptica. En el caso del Scratch test se aplicaron cargas constantes de 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 50 N. Las huellas se observaron con microscopía óptica y se analizaron según lo especificado en la norma. La resistencia al desgaste y el coeficiente de rozamiento se evaluó mediante ensayos de pin-on-disk según la norma ASTM G99 a temperatura ambiente, se utilizó como contraparte una bolilla de alúmina de 6 mm de diámetro, la velocidad de deslizamiento fue de 0,1 m/s lo largo de una distancia de 500 m aplicando 5 N de carga y 1000 m aplicando 10 N de carga. La resistencia al desgaste abrasivo se midió realizando ensayos de arena seca/rueda de goma en un equipo construido según la norma ASTM G65, el abrasivo empleado es arena de granulometría AFS 70, se aplicaron 70 N de carga durante 1000, 6000 y 9000 vueltas. Se evaluó la resistencia a la abrasión mediante la pérdida de masa analizando los pesos antes y después de los ensayos en una balanza analítica de 0,1 mg de resolución y se fotografiaron las huellas de desgaste.

El espesor de los recubrimientos fue de $3,09 \pm 0,43 \mu\text{m}$ para el caso del AlCrN y de $2,94 \pm 0,46 \mu\text{m}$ para el TiAlN. La adhesión del recubrimiento de AlCrN se considera HF1 según la clasificación dada por la norma VDI 3198 debido a que se observan pequeñas fisuras, pero no se detectan delaminaciones. En cambio, el recubrimiento de TiAlN presentó mayor cantidad de fisuras, clasificándose como HF2. La carga crítica en los ensayos de rayado fue de 50 N para el AlCrN y de 30 N para el TiAlN.

En los ensayos de desgaste, para una carga de 10 N en 1000 m el coeficiente de rozamiento (CoF) del TiAlN es mayor que el del AlCrN. Para 5 N, 500 m el CoF del AlCrN es similar al acero sin recubrir (en promedio 0,55) y el CoF del TiAlN es más alto y presenta mayores irregularidades. Estas pueden ser producto del desprendimiento del recubrimiento, ya que mediante microscopía óptica se observa que se produjeron fallas por adhesión para las dos condiciones ensayadas. Para 5 N y 500 m la tasa de desgaste del AlCrN es 60 veces menor que la tasa de desgaste del TiAlN, y, aproximadamente, 200 veces menor que la tasa de desgaste del acero sin tratar.

En la tabla 1 se resumen los resultados de los ensayos de desgaste abrasivo.

		Cantidad de vueltas		
		1000	6000	9000
Material	AlCrN	nd	$0,8 \pm 0,4 \text{ mg}$	$18,7 \pm 0,5 \text{ mg}$
	TiAlN	$0,5 \pm 0,2 \text{ mg}$	$15,1 \pm 3,7 \text{ mg}$	$42,7 \pm 7,0 \text{ mg}$
	Patrón	$18,5 \pm 1,5 \text{ mg}$	$131,8 \pm 6,0 \text{ mg}$	$180,2 \pm 16,9 \text{ mg}$

Tabla 1: Pérdida de masa de los ensayos de desgaste abrasivo con 70 N.

Las muestras recubiertas con AlCrN perdieron la menor cantidad de masa en todas las condiciones. Para 1000 vueltas las pérdidas de masa de los dos recubrimientos son de, aproximadamente, un 2 % de la pérdida del patrón. En 6000 vueltas, se detecta una pequeña falla por adhesión en el recubrimiento de AlCrN, mientras que en el recubrimiento de TiAlN se registra una gran delaminación, tal y como se observa en la figura 1, en la que se muestran fotografías de los ensayos para 6000 vueltas. Para 9000 vueltas se observó mayor desprendimiento en el recubrimiento de TiAlN y se registró la falla del recubrimiento de AlCrN, lo cual puede deberse al bajo espesor del recubrimiento.

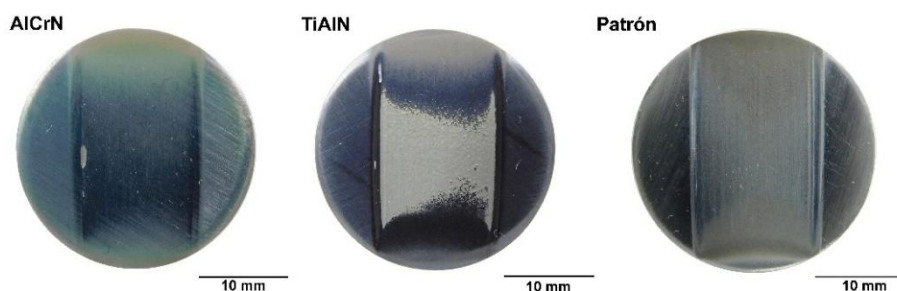


Figura 1: Fotografías de las muestras luego de los ensayos de desgaste abrasivo de 6000 vueltas.

Se concluye que el recubrimiento de AlCrN presenta mejor adhesión y mayor resistencia al desgaste que el recubrimiento de TiAlN depositado sobre acero AISI 4140 templado y revenido.

Agradecimientos: se agradece a la empresa Oerlikon Balzers por la deposición de los recubrimientos.

Referencias

- [1] S. Yang, K. E. Cooke, X. Li, F. McIntosh, D. G. Teer, CrN-based wear resistant hard coatings for machining and forming tools, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(10), 104001. doi: 10.1088/0022-3727/42/10/104001 (Paper).
- [2] E. Lotfi-Khojasteh, H. Elmkhah, M. Nouri, O. Imantalab, A. Fattah-Alhosseini, The Study of the Electrochemical and Tribological Behaviors of CrN/AlCrN Coating Deposited by the Arc-PVD Technique, *IJMSE*, 2022, 19(4). doi: 10.22068/IJMSE.2581 (Paper).
- [3] M. Vite, M. Moreno-Ríos, E. A. G. Hernández, J. R. Laguna-Camacho, A study of the abrasive resistance of sputtered CrN coatings deposited on AISI 316 and AISI H13 steel substrates using steel particles, *Wear*, 2011, 271(9-10), 1273-1279. doi: 10.1016/j.wear.2011.01.072 (Paper).
- [4] K. Jokar, H. Elmkhah, A. Fattah-Alhosseini, K. Babaei, A. Zolriasatein, Comparison of the wear and corrosion behavior between CrN and AlCrN coatings deposited by Arc-PVD method, *Materials Research Express*, 2019, 6(11), 116426. doi: 10.1088/2053-1591/ab4645 (Paper).
- [5] P. Miryalkar, S. Chavitlo, N. Tandekar, y K. Valleti, Improving the abrasive wear resistance of biomass briquetting machine components using cathodic arc physical vapor deposition coatings: A comparative study, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2021, 39(6), 063404. doi: 10.1116/6.0001228 (Paper).
- [6] Q. Wang et al. Comparison of tribological and electrochemical properties of TiN, CrN, TiAlN and a-C:H coatings in simulated body fluid, *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 158, 74-81. doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.03.039 (Paper).
- [7] S. Kovačić, F. Cajner, D. Landek, Wear Resistance of TiN/TiCN and TiN/TiBN Multilayer Coatings Applied on Hot Work Tool Steel, *Key Engineering Materials*, 2016, 674, 257-262. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.674.257 (Paper).
- [8] M. Ulutan, O. N. Celik, H. Gasan, U. Er, Effect of Different Surface Treatment Methods on the Friction and Wear Behavior of AISI 4140 Steel, *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(3), 251-257. doi: 10.1016/s1005-0302(10)60042-4 (Paper).



COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS AlCrN y TiAlN DEPOSITADOS SOBRE ACERO AISI 420

Tomás Källsten*⁽¹⁾ y **Eugenia Dalibón**⁽¹⁾

(1) Grupo de Ingeniería en Superficies, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ing. Pereyra 676, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

*Correo Electrónico: tomasgchu@gmail.com

Tópico: T6 Tecnología de superficies, tratamientos térmicos y transformaciones de fases. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

En este trabajo se compararon las propiedades tribológicas de los recubrimientos AlCrN y TiAlN depositados sobre acero AISI 420. La microestructura de los recubrimientos fue analizada con microscopio óptico, DRX y se midió dureza mediante nanoindentación. La adhesión de los recubrimientos se evaluó mediante ensayos Scratch test e indentación Rockwell C. Así mismo, se realizaron ensayos de desgaste abrasivo y por deslizamiento pin-on-disk, donde la pérdida de volumen y el coeficiente de fricción fueron evaluados. El recubrimiento AlCrN tuvo una respuesta superior frente a las distintas condiciones de desgaste y presentó una mejor adhesión al sustrato.

El acero martensítico inoxidable AISI 420 es ampliamente utilizado en componentes de máquina, utensilios quirúrgicos y herramientas manuales donde la combinación de resistencia a la corrosión y buen desempeño mecánico es requerida. Sin embargo, el constante desarrollo de la industria y sus tiempos de producción cada vez más exigentes generan condiciones de desgaste y corrosión severas, que hacen necesario mejorar las características superficiales del acero. La deposición de recubrimientos superficiales es frecuentemente empleada para solventar esta problemática, y es un campo en constante investigación y desarrollo con crecientes aplicaciones en la industria. En particular, los recubrimientos de nitruros ternarios como el nitruro de cromo-aluminio (AlCrN) y el nitruro de titanio-aluminio (TiAlN) han tomado preponderancia y despertado interés de estudio debido a sus buenas propiedades químicas, anticorrosivas y mecánicas [1-2].

En este trabajo se comparó la microestructura, el comportamiento al desgaste y la adhesión de los recubrimientos de AlCrN y TiAlN depositados mediante el proceso PVD (Physical Vapor Deposition) sobre probetas de acero martensítico AISI 420 previamente templado y revenido.

Las probetas estudiadas fueron templadas a 1030 CC con enfriamiento en aire agitado para posteriormente realizarles un doble revenido a 260 CC durante 2 horas. Luego, las probetas fueron lijadas hasta granulometría 1000. Se prepararon 30 muestras de acuerdo con el procedimiento anterior y se enviaron a recubrir a la empresa Balzers. Un grupo de muestras fue recubierto con TiAlN y otro con AlCrN, que comercialmente se designan Futura NANO® y Alcrona®, respectivamente.

Posteriormente, se cortó e incluyó en resina fenólica una muestra de cada recubrimiento para observar transversalmente su microestructura en el microscopio óptico y medir su espesor mediante software en computadora. Además, se realizaron mediciones de dureza mediante nanoindentación en ambos recubrimientos.

La adhesión de los recubrimientos al sustrato se evaluó mediante ensayos estáticos de adhesión Rockwell C y ensayos dinámicos de Scratch test a carga constante. Además, se realizaron ensayos de desgaste por deslizamiento tipo pin-on-disk, con cargas de 5 y 10 N, una distancia de 500 m y contraparte de alúmina, y también ensayos de desgaste abrasivo según las normas ASTM G99 y ASTM G65, respectivamente.

Los espesores promedio obtenidos fueron de $(2,9 \pm 0,4)\mu\text{m}$ y $(3,1 \pm 0,2)\mu\text{m}$ para Alcrona y Futura NANO, respectivamente.

En las mediciones de nanodureza, los valores promedio obtenidos fueron $(45,05 \pm 6,60)\text{GPa}$ en Alcrona y $(40,74 \pm 4,75)\text{GPa}$ en Futura NANO.

En los ensayos de adhesión Scratch test, las cargas críticas obtenidas fueron de 60 N para Futura NANO y 70 N para Alcrona, observándose en ambos casos fallas del tipo cohesivo. Luego, para una carga de 90 N, ambos recubrimientos presentaron falla adhesiva.

La respuesta de adhesión en las indentaciones Rockwell C se caracterizó de acuerdo con la tabla de la norma VDI 3198. En total, se realizaron 10 indentaciones por recubrimiento. En Futura NANO se

observaron 2 respuestas de grado HF2 y 8 de HF3, mientras que en Alcrona se observaron 4 respuestas de grado HF1 y 6 de HF3. En la figura 1 se muestra una respuesta HF1 en Alcrona y HF2 en Futura NANO. En esta última, pueden apreciarse fisuras del tipo radial.

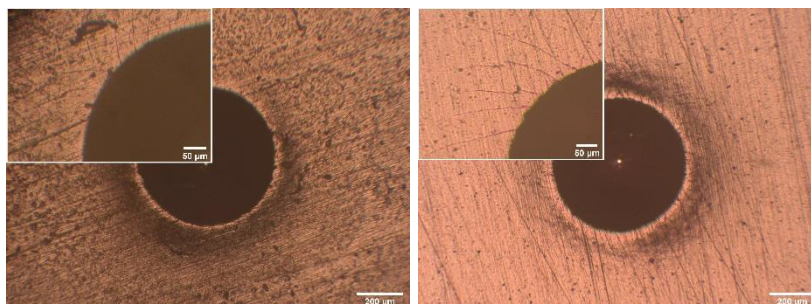


Figura 1: Micrográficas ópticas de indentaciones Rockwell C en Alcrona (izquierda) y Futura NANO (derecha).

En los ensayos pin-on-disk (POD), en todas las condiciones de carga la pérdida de volumen y la profundidad de la huella fueron entre 8 y 10 veces menor en el recubrimiento Alcrona (Fig. 2). Así mismo, los coeficientes de fricción obtenidos fueron 0,5 para Alcrona y 0,65 para Futura NANO. Cabe destacar que, con respecto a la probeta patrón, ambos recubrimientos obtuvieron como mínimo una pérdida de volumen 3 veces menor.

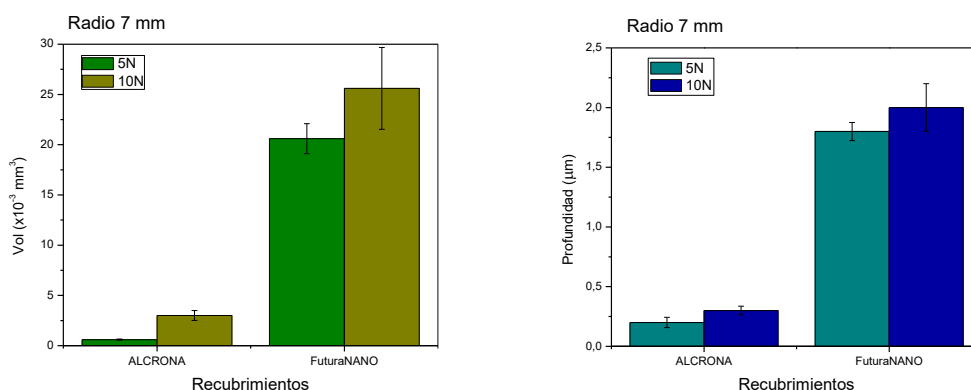


Figura 2: gráficos de volumen perdido y profundidad de la huella en ensayos POD.

En los ensayos de desgaste abrasivo, incluso en la condición más severa, la pérdida de masa en las muestras recubiertas fue indetectable o estuvo dentro del error de la balanza, mientras que en la muestra patrón se obtuvo una pérdida de 248,9 mg. Por otra parte, mediante análisis visual a través de microscopio electrónico se pudo percibir un mayor daño en el recubrimiento Futura NANO (Fig. 3).

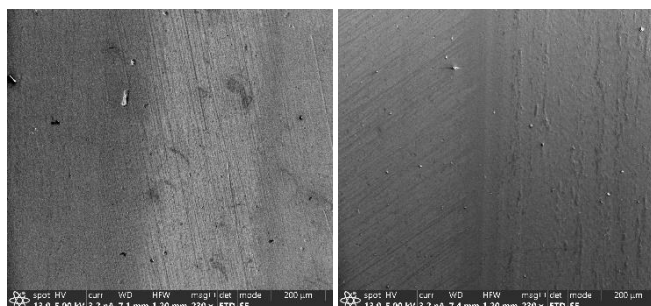


Figura 3: Micrográficas electrónicas de huellas de ensayo abrasivo en Alcrona (Izquierda) y Futura NANO (derecha).

En conclusión, el recubrimiento Alcrona tiene un mejor desempeño frente al desgaste por deslizamiento y abrasivo, con una pérdida de volumen hasta 8 veces inferior a la obtenida en Futura NANO. En términos de adhesión, el recubrimiento Alcrona presentó un comportamiento superior tanto en los ensayos de adhesión estáticos como dinámicos.

Agradecimientos: al Grupo de Ingeniería en Superficies (GIS) por la colaboración en la preparación de muestras e instrucción y capacitación en la utilización de las máquinas de ensayo.

Referencias

- [1] J.L. Mo, M.H. Zhu, B. Lei, Y.X. Leng, N. Huang, Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings—Deposited by physical vapor deposition, *WEAR* 263, 2007, 1423-1429. (Paper)
- [2] T. Sampath Kumar, S. Balasivanandha Prabu, Geetha Manivasagam, K.A. Padmanabhan, Comparison of TiAlN, AlCrN and AlCrN/TiAlN coatings for cutting-tool applications, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 21, 2014, 769 (Paper).

ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE UN ACERO INOXIDABLE MARTENSÍTICO NITRURADO Y NITROCARBURADO ASISTIDO POR PLASMA

L. Munar^{*(1)} y E. Dalibon⁽¹⁾

(1) Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ing. Pereira 676, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

*Correo Electrónico: lautabv@gmail.com

Tópico: T6 Tecnologías de superficies, tratamientos térmicos y transformaciones de fases. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

En el presente trabajo se estudió el comportamiento a la corrosión de un acero inoxidable martensítico DIN 1.4021, templado, nitrurado y nitrocarburado, durante 2 h, a dos temperaturas distintas: 420 CC y 440 CC. Se observaron las capas en un microscopio óptico. Se realizaron ensayos de microdureza. Se analizó la microestructura por difracción de rayos X. Y se realizaron ensayos de corrosión de niebla salina y potenciodinámicos. En el análisis de microestructura de las capas por DRX, se detectaron picos de “martensita expandida” (α'_N), de la fase ϵ -Fe₂₋₃N y de la fase γ' -Fe₄N en las muestras nitruradas y las muestras nitrocarbурadas presentan cementita (Fe₃C). Las muestras tratadas a 440 CC presentaron mayor espesor de capa y un mejor comportamiento a la corrosión.

El empleo de los aceros inoxidables martensíticos en la fabricación de válvulas, partes de bombas, instrumentación quirúrgica, elementos de corte, entre otras aplicaciones, exige buenas propiedades tribológicas y resistencia a la corrosión. Por esta razón, para mejorar estas propiedades sin afectar la resistencia a la corrosión, la nitruración y nitrocarbурación asistidas por plasma son una buena opción debido a la baja temperatura de proceso y, además, son tratamientos ambientalmente amigables. En estos tipos de tratamientos de difusión, el nitrógeno (y el carbono) coexisten de dos maneras: en solución sólida ocupando los espacios intersticiales formando “martensita expandida”, o bien, formando nitruros (y carbonitruros) de hierro y cromo. La capa más superficial, formada por una matriz de “martensita expandida” y nitruros de hierro, son los responsables de brindarle dureza superficial, aumentar la resistencia al desgaste y proteger frente a la corrosión al acero [1].

Las muestras patrón de acero inoxidable DIN 1.4021 fueron templadas a 1000 CC durante 20 min [2] obteniéndose una dureza final promedio de 522 ± 39 HV_{0,05}. El revenido se hizo durante el nitrurado y nitrocarbурado a la temperatura de proceso. Las temperaturas de los tratamientos fueron de 420 CC y 440 CC con una duración de 2 h. Las muestras nitruradas y nitrocarbурadas serán denominadas PN y PNC, respectivamente, seguidas con un número que indica la temperatura. La atmósfera fue de 50% de H₂ y 50% de N₂ para la nitruración, y para la nitrocarbурación, la atmósfera estuvo formada por 48% de H₂, 48% de N₂ y 4% de CH₄. Dichas muestras fueron tratadas y caracterizadas en la Universidad Técnica de Freiberg (Alemania).

Las muestras fueron cortadas e incluidas, se observaron las capas formadas en un microscopio óptico, se realizaron ensayos de microdureza con un indentador Vickers, se analizaron las microestructuras de la superficie mediante difracción de rayos X con radiación de Cu K α . Se evaluó la resistencia a la corrosión a través de ensayos de cámara de niebla salina con una atmósfera de NaCl al 5% a una temperatura de 35 CC y una duración de 100 h según norma ASTM B117 y ensayos electroquímicos en una solución de NaCl, electrodo de referencia de calomel saturado y contraelectrodo de platino.

Las micrografías revelaron que las muestras nitruradas presentaron espesores de capa de $10,78 \pm 0,44$ μ m y $15,43 \pm 0,47$ μ m para las temperaturas de 420 CC y 440 CC, respectivamente. Mientras tanto, las muestras nitrocarbурadas, presentaron espesores de capa de $8,98 \pm 0,48$ μ m y $12,57 \pm 0,77$ μ m para las temperaturas de 420 CC y 440 CC, respectivamente.

Las muestras nitruradas y nitrocarbурadas presentaron una dureza superficial promedio de 1315 ± 65 HV_{0,05} y 1307 ± 42 HV_{0,05}, respectivamente.

Como se puede apreciar en la Figura 1, en la muestra sin tratar se detectaron picos de martensita (α' -Fe). En las muestras nitruradas, se detectaron picos de “martensita expandida” (α'_N), de la fase ϵ -Fe₂₋₃N y de la fase γ' -Fe₄N. En cuanto a las muestras nitrocarbурadas, se detectaron picos de $\alpha'_{N,C}$, de la fase ϵ -Fe-

ϵ (N,C) y de cementita (Fe_3C). No se detectaron picos de CrN. Cuando se compara los tratamientos a 440 CC vemos que hay un corrimiento de los picos de la “martensita expandida” hacia ángulos menores en las muestras nitrocarbureadas, esto coincide con lo reportado en [3], donde las muestras nitrocarbureadas mostraron mayor parámetro de red y es posible que se deba a que el efecto de la expansión de la martensita es mayor cuando el nitrógeno actúa en conjunto con el carbono.

Las muestras ensayadas en la cámara de niebla salina fueron observadas con un microscopio óptico. Se determinó que en las muestras tratadas hubo una combinación de corrosión generalizada y corrosión por picado, destacándose la muestra nitrurada a 440 CC debido a que presentó la menor área afectada.

En cuanto a los ensayos potenciodinámicos, en la Figura 2, se puede observar que las muestras tratadas a 440 CC son más nobles, puesto que presentaron un mayor potencial de corrosión (E_{corr}) y una pequeña zona cuasi-pasiva, lo que podría indicar una mejor resistencia a la corrosión por picado. Se destaca la muestra nitrocarbureada a 440 CC ya que presenta, además, mayor potencial de ruptura ($E_{rup} = 284$ mV) y mayor diferencia de potencial ($E_{rup} - E_{corr} = 461$ mV) con respecto a las demás muestras. Las muestras tratadas a 420 CC mostraron un comportamiento similar al del acero DIN 1.4021 sin tratar. Las micrografías revelaron que en las muestras tratadas a 440 CC hubo una corrosión por picado, en las muestras tratadas a 420 CC se observó una combinación de corrosión generalizada y corrosión por picado, por lo que presentaron una condición más severa con mayor cantidad de *pits* de corrosión y de mayor diámetro. La resistencia a la corrosión depende de la microestructura y de la composición química de las capas. Las capas que presentan la fase ϵ - $Fe_{2-3}(N,C)$ ofrecen una mayor resistencia a la corrosión que las capas que presentan la fase γ' - Fe_4N de acuerdo a lo reportado en la literatura [4].

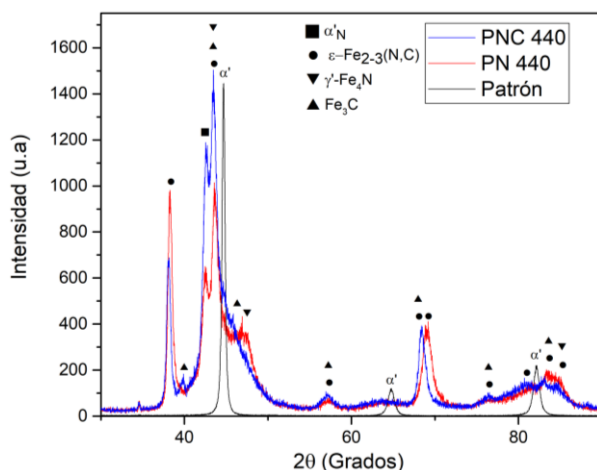


Figura 1: Difractogramas de rayos X de las muestras del acero sin tratar, nitrurado y nitrocarbureado a 440 CC

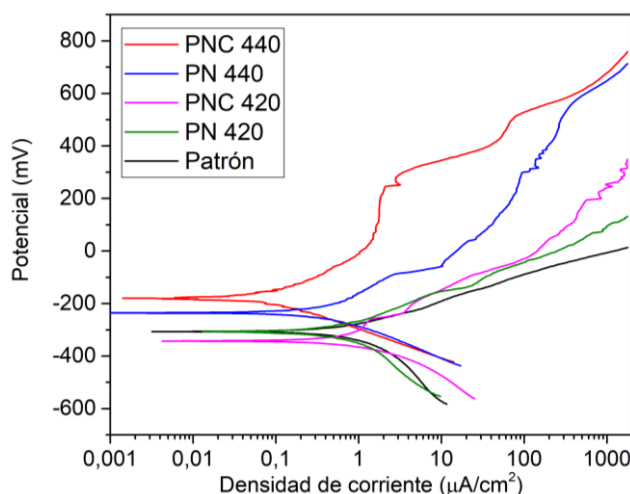


Figura 2: Curvas de polarización de las muestras tratadas y sin tratar.

En base a los resultados presentados, se puede concluir que la nitruración y la nitrocarburation de muy corta duración forman una capa modificada que permite aumentar la dureza del acero y mejorar la resistencia a la corrosión. En general, las muestras tratadas a 440 CC fueron las que presentaron un mejor comportamiento a la corrosión.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Dra. Anke Dalke de la Universidad Técnica de Freiberg (Alemania), por el envío de las muestras tratadas y sus respectivas caracterizaciones y a los integrantes del GIS por la colaboración en los ensayos de niebla salina y potenciodinámicos.

Referencias

- [1] E. Dalibon, R. Charadia, A. Cabo, S.P. Brühl, Short Time Ion Nitriding of AISI 420 Martensitic Stainless Steel to Improve Wear and Corrosion Resistance, *Materials Research*, 2019.
- [2] A. Schramm, S.M. Jafarpour, C. Schimpf, H. Biermann, A. Dalke, Effect of bias plasma on active screen nitrocarburising response of AISI 420 martensitic stainless steel, *Vacuum*, 2022.
- [3] T. Borowski, Enhancing the Corrosion Resistance of Austenitic Steel Using Active Screen Plasma Nitriding and Nitrocarburising, *Materials*, 2021.
- [4] E.J. Mittemeijer, M. Somers, *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*, 2014, Woodhead Publishing.

ADHESIÓN Y COMPORTAMIENTO AL DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS DE Cr/CrN MONO Y MULTICAPA DEPOSITADOS POR PVD SOBRE ACERO AISI 4140 NITRURADO



A. J. Maskavizan^{(1)*}, S. P. Brühl⁽¹⁾, A. B. Márquez⁽²⁾, E. L. Dalibón⁽¹⁾

(1) Grupo de Ingeniería de Superficies, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ing. Pereyra 676, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

(2) Instituto de Física Interdisciplinaria y Aplicada, Universidad de Buenos Aires, Int. Güiraldes 2160, CABA, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): maskavizana@frcu.utn.edu.ar

Tópico: T6 Tecnología de superficies, tratamientos térmicos y transformaciones de fases. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Una forma de mejorar las propiedades superficiales de aceros de media aleación es mediante la combinación de un tratamiento de nitruración y la posterior deposición de recubrimientos cerámicos duros. En este trabajo se comparan recubrimientos de Cr/CrN monocapa y multicapa depositados por PVD sobre acero AISI 4140 nitrurado. Se estudió su microestructura, adhesión y resistencia al desgaste. El recubrimiento consistente de múltiples capas de Cr y CrN presentó mejor adhesión y mayor resistencia al desgaste en comparación con el recubrimiento de una capa y el material únicamente nitrurado.

El acero AISI 4140 es un acero aleado que se utiliza en múltiples aplicaciones en la industria metalmeccánica dado que presenta alta tensión de ruptura y alta tenacidad, sin embargo, no posee buenas propiedades tribológicas [1, 2]. Una forma de mejorar las propiedades superficiales del material es mediante la aplicación de recubrimientos cerámicos duros, que disminuyen el coeficiente de rozamiento y el desgaste, aumentan la vida útil, resultan una solución económicamente viable y son amigables con el medio ambiente [3]. Particularmente los recubrimientos de base cromo, como el CrN, presentan mejores propiedades tribológicas, mejor resistencia a la corrosión y mayor dureza que los recubrimientos de base titanio [3, 4]. Una de las técnicas más difundidas para la deposición de estos materiales es mediante Physical Vapour Deposition (PVD) por arco catódico. Este proceso permite obtener películas de diferentes materiales de espesores de hasta cientos de nanómetros [5, 6]. Sin embargo, la diferencia de dureza entre el material de base, en este caso el acero AISI 4140, y el recubrimiento cerámico puede producir la falla del sistema debido a una adhesión deficiente de la película al sustrato. Los recubrimientos estudiados poseen un espesor de algunos micrómetros, por lo que la capacidad de carga está limitada por la resistencia a la deformación plástica del sustrato, provocando la rotura del recubrimiento. Una manera de mitigar estos efectos es mediante un tratamiento de nitruración previo a la deposición de las películas, lo que se conoce como procesos dúplex, que aumenta la dureza superficial del material de base y mejora la adhesión del recubrimiento [2, 5, 7]. La nitruración asistida por plasma, en comparación con los procesos de nitruración gaseosa, permite nitrurar a una menor temperatura y controlar la composición final de la zona afectada por el tratamiento, ya que la formación de una capa superficial de nitruros de hierro puede afectar negativamente la adhesión al sustrato [8]. Los recubrimientos también pueden fallar debido a una alta concentración de esfuerzos residuales producto del proceso de deposición y pueden presentar defectos que disminuyan su calidad. Depositando recubrimientos de múltiples capas es posible limitar estos esfuerzos e interrumpir el crecimiento columnar típico de la técnica, lo cual resulta en mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión [3, 5, 9]. En este trabajo se comparan dos configuraciones de recubrimientos cerámicos de Cr/CrN depositados por PVD sobre acero AISI 4140 nitrurado: una capa de Cr metálico y una capa de CrN; y 5 capas de Cr metálico y 4 capas de CrN.

Se cortaron muestras de acero al carbono AISI 4140 bonificado de 25,4 mm de diámetro y 5 mm de espesor y se lijaron con papel de SiC con granulometría creciente hasta #1000. El tratamiento de nitruración se llevó a cabo en un equipo de nitruración iónica comercial durante 15 horas a 500 CC en una atmósfera de 20 % N₂ y 80 % H₂ a una presión de 600 Pa. Luego del tratamiento de difusión, las muestras se lijaron nuevamente con papel de SiC para eliminar posibles nitruros de hierro formados en la superficie. La dureza de las muestras posterior al lijado y previo a la deposición de los recubrimientos fue de (946 ± 126) HV_{0,05}. Las superficies a recubrir se limpiaron mediante sputtering en una atmósfera de 50 %

Ar y 50 % H₂ durante 90 minutos. Tanto en el caso de los recubrimientos de una capa como en los de múltiples capas el Cr metálico se depositó a una temperatura de 300 CC y una presión de $4 \cdot 10^{-4}$ mbar aplicando una corriente de 100 A. Para la formación de CrN se introdujo a la cámara N₂ gaseoso con un flujo de 30 sccm alcanzando una presión de $2,4 \cdot 10^{-4}$ mbar. Se controló el tiempo de deposición para que ambas configuraciones resulten en el mismo espesor total. El análisis de las fases se realizó mediante difracción de rayos X en incidencia rasante, empleando un ángulo de 3C. Los resultados se contrastaron con los patrones publicados en la base de datos abierta de cristalografía (COD). La adhesión de los recubrimientos se determinó mediante la norma VDI 3198 y mediante Scratch test según la norma ASTM C1624. Las indentaciones y marcas de rayado se observaron con microscopía óptica y electrónica. La resistencia al desgaste se evaluó mediante ensayos de pin-on-disk en un equipo construido de acuerdo con la norma ASTM G99 aplicando cargas de 3 N y 5 N a una velocidad de $0,1 \text{ ms}^{-1}$ a lo largo de una distancia de 500 m utilizando como contraparte una bolilla de alúmina de 6 mm de diámetro. Las huellas se evaluaron mediante un perfilómetro mecánico y se observaron mediante microscopía óptica y electrónica. Se realizaron ensayos de fretting aplicando un movimiento oscilatorio a una frecuencia de 23 Hz con una amplitud de 80 μm empleando una bolilla de alúmina de 6 mm de diámetro. Se aplicó una carga de 5 N durante 30, 45 y 60 minutos. Las huellas se observaron con microscopía óptica.

El espesor de los recubrimientos fue de, aproximadamente, $(2,42 \pm 0,06 \mu\text{m})$ para las dos configuraciones estudiadas. Estos están formados principalmente por CrN, según lo observado en los difractogramas de rayos X. La adhesión de ambos recubrimientos puede clasificarse como HF1, según la norma VDI 3198, ya que no se observan delaminaciones ni fisuras importantes. La carga crítica obtenida en los ensayos de rayado es de 60 N para los recubrimientos de Cr/CrN monocapa y de 70 N para los recubrimientos multicapa, ante mayores cargas este último presenta menor desprendimiento. En los ensayos de pin-on-disk con 3 N de carga el coeficiente de rozamiento (CoF) de los recubrimientos fue, en promedio, 0,2, menor que el CoF del acero sin tratar y nitrurado. Al aplicar una carga de 5 N el recubrimiento multicapa presenta un CoF de 0,4, menor al valor del acero sin tratar, mientras que el recubrimiento monocapa posee un CoF de 0,65. La pérdida de volumen resultó 6 veces menor para el acero nitrurado y recubierto con Cr/CrN en múltiples capas en comparación con el acero nitrurado y 2 veces menos que para el recubrimiento monocapa con 3 N de carga, y, aplicando 5 N, fue 24 veces menor que el acero nitrurado.

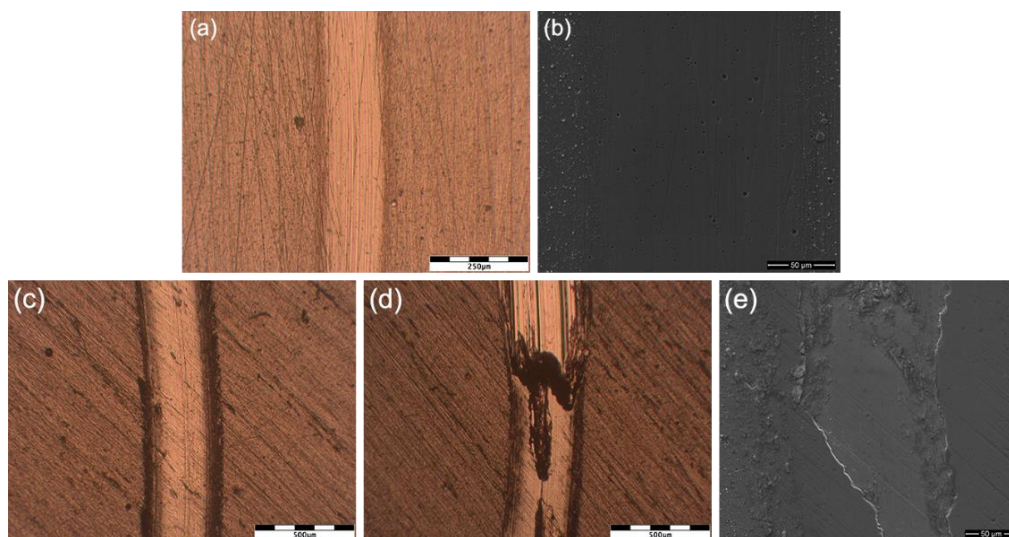


Figura 1: Micrografías de las muestras nitruradas y recubiertas con Cr/CrN multicapa (a y b) y monocapa (c, d y e) tomadas con microscopía óptica y electrónica.

La observación mediante SEM y el estudio con EDS de las huellas de desgaste permiten confirmar que aplicando 5 N el recubrimiento multicapas no se rompe, mientras que el recubrimiento monocapa falla (fig. 1), lo cual podría corresponderse con el alto CoF obtenido. En el caso de los ensayos de fretting, las muestras recubiertas con Cr/CrN monocapa presentaron fallas por adhesión para los tres tiempos, mientras que en el recubrimiento de múltiples capas no se detectaron desprendimientos.

Los resultados obtenidos permiten concluir que la configuración multicapa presenta una mejor adhesión y mayor resistencia al desgaste que la configuración monocapa sobre acero AISI 4140 nitrurado.

El coeficiente de rozamiento del recubrimiento de Cr/CrN presenta un menor valor y mayor regularidad que el acero sin tratar y nitrurado. No se observa desprendimiento del recubrimiento multicapa en las huellas de desgaste en las condiciones ensayadas, en contraposición con lo obtenido en el caso del recubrimiento monocapa.

Referencias

- [1] F. Correa, J. C. Caicedo, W. Aperador, C. A. Rincón y G. Bejarano, Mejoramiento de la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 utilizando multicapas de titanio/nitruro de titanio, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 46, 2008, 7-14. (Paper)
- [2] A. Ballesteros-Arguello, F. O. Ramírez-Reyna, G. A. Rodríguez-Castro, A. Meneses-Amador, D. Fernandez-Valdes y O. Reyes-Carcano, Experimental and numerical evaluation of the contact fatigue resistance of AlCrN, Fe_xN and AlCrN/Fe_xN coatings on AISI 4140 steel, *Surface & Coatings Technology*, 423, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127620. (Paper)
- [3] F. Jasempoor, H. Elmkhah, O. Imantalab y A. Fattah-alhossein, Improving the mechanical, tribological, and electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel by applying CrN single layer and Cr/CrN multilayer coatings, *Wear*, 2022, 504-505, doi: 10.1016/j.wear.2022.204425 (Paper)
- [4] M. S. Bouamerene, C. Nouveau, H. Aknouche, A. Zerizer, T. Doria Atmani, M. Oulhadj Challali, A Study of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN Multilayer Coatings for Permanent Mold Castings of Aluminum Alloys: Wear and Soldering Tendency, *Journal of Materials and Engineering Structures*, 8(1), 2021, 83-94. (Paper)
- [5] A. Gilewicz, D. Murzynski, E. Dobruchowska, J. Kwiatkowski, R. Olik, J. Ratajski y B. Warcholinsk, Wear and corrosion behavior of CrCN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation on nitrided 42CrMo4 steel substrates, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53, 2017, 312–321, doi: 10.1134/S2070205117020101 (Paper)
- [6] V. Baldin, L. R. R. da Silva, C. R. B. Baldin, C. Augusto Neitzke, R. Diego Torres, y A. Rocha Machado, Characterization and Performance of TiAlN and TiN Coatings on Plasma-Nitrided AISI 4140 Steel, *Materials Performance and Characterization*, 10(1), 2021, 503–514, doi: 10.1520/MPC20200191 (Paper)
- [7] F. O. Ramírez-Reyna a, G. A. Rodríguez-Castro, U. Figueroa-López, R.C. Morón, I. Arzate-Vázquez y A. Meneses-Amador, Effect of nitriding pretreatment on adhesion and tribological properties of AlCrN coating, *Materials Letters*, 284, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128931 (Paper)
- [8] R. Hoy, J. D. Kamminga, y G. C. A. M. Janssen, Scratch resistance of CrN coatings on nitrided steel, *Surface and Coatings Technology*, 200(12-13), 2006, 3856-3860, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.11.013 (Paper)
- [9] R. Bayón, A. Igartua, X. Fernández, R. Martínez, R. J. Rodríguez, J. A. García A. de Frutos, M. A. Arenas, J. de Damborenea, Corrosion-wear behaviour of PVD Cr/CrN multilayer coatings for gear applications, *Tribology International*, 42, 2009, 591-599, doi: 10.1016/j.triboint.2008.06.015 (Paper)

METALOGRAFÍA COLOR PARA IDENTIFICAR, CUANTIFICAR Y CALIFICAR EL TRATAMIENTO DEL NITRURADO EN VÁLVULAS DE USO AUTOMOTRIZ

A. Montoya⁽¹⁾, C. Acuña⁽¹⁾, J. Cáceres*⁽¹⁾, Y. Durand⁽¹⁾, N. Artico^(1,2), J. Baldo^(1,2) y P.M. Lerman^(1,3)

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional UTN, Facultad Regional Córdoba FRC, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) Departamento de Materiales Centro, Sub-Gerencia Operativa Región Centro, Instituto Nacional de Tecnología Industrial INTI, Ciudad Universitaria, Avda. Vélez Sarsfield 1561, Córdoba, Argentina.

(3) Departamento de Investigación y Desarrollo de Materiales, MAHLE Argentina S.A., Bv. Santa Fe 2350, Rafaela, Santa Fé, Argentina.

*agusmontoya1998@gmail.com; cordobaclaudio14@gmail.com; jonathan.e.caceres@gmail.com; yannickdurand98@gmail.com

Tópico: T6 Tecnología de superficies, Metales y aleaciones. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

La técnica de ataque coloreado mediante la metalografía en color, permite identificar, cuantificar y calificar, por el contraste de color, de distintas aleaciones, fases, y compuestos en la microestructura de un gran número de metales. La técnica consiste en depositar un filme superficial de interferencia debido a reacciones electroquímicas entre el metal y el reactivo de ataque coloreado. La aplicación de la técnica de ataque coloreado en las aleaciones de base hierro níquel Fe-Ni con alto Cr, endurecidos por precipitación, permite la identificación, cuantificación y la calificación mediante una inspección visual (lupa y/o binocular) de la capa nitrurada del tratamiento termoquímico superficial, debido a la presencia de nitruros en los aceros aleados para válvulas.

Introducción

En esta técnica el color se forma por fenómenos de interferencia. Los rayos de luz que inciden sobre la superficie metálica recubierta de una película se reflejan desde ambas superficies del metal y de la película (Figura 1), con ello se obtiene un efecto de interferencia que dependerá de la longitud de onda de la luz en el aire, del espesor e y del índice de refracción de la película. El color de la película de interferencia está relacionado con su espesor, debido a ello es posible obtener una amplia variedad de colores (del amarillo, rojo, violeta, azul al verde).

El ataque coloreado es fundamentalmente, un proceso de corrosión electroquímica controlado, a través del cual se forma una película estable en la superficie de la muestra. En la microestructura de todos los metales y aleaciones existen zonas electroquímicamente más activas que otras, porque el metal a nivel microscópico presenta muchas heterogeneidades, tanto en su microestructura como en su composición química, dando lugar a la formación de micropilas galvánicas que crean diferencias de potencial, en este caso en particular, entre la zona anódica más activa, "la matriz" que resulta disuelta selectivamente y la zona catódica más noble, "la película nitrurada" que permanece prácticamente inalterada.

Reactivos

Los reactivos de ataque coloreado en ese sentido, son soluciones electrolíticas generalmente de carácter ácido disueltas en agua o en alcohol, diseñadas químicamente para permitir el depósito de una fina capa (de 40 a 500 nm) de compuestos sobre la superficie a observar. La coloración se consigue por los fenómenos de interferencia anteriormente descritos y pueden variar fácilmente con el tiempo de ataque (espesor de la película). El reactivo de ataque coloreado seleccionado para la aleación de Fe-Ni con alto Cr, es el metabisulfito de potasio ($K_2S_2O_5$) que en soluciones acuosas se descompone en contacto con la superficie metálica, produciendo SO_2 , H_2 y H_2S con un olor penetrante característico. El SO_2 despasiva la superficie, mientras que el H_2S proporciona los iones S^{2-} , los cuales se combinan con los iones metálicos (Fe o Ni) provenientes de la muestra para formar una película de sulfuros sobre la muestra, el agregado de HCl en la solución es para atacar las aleaciones con alto contenido en Cr.

El reactivo de Beraha es de carácter anódico porque permite la precipitación de una película delgada en las regiones anódicas de la microestructura coloreando sólo estas regiones, en este caso particular la matriz, mientras que los nitruros y carburos (zonas catódicas) no son afectados. Durante el ataque para ver la secuencia de colores que sufre la superficie pasando de tonalidades del amarillo, rojo, violeta, azul

a verde se debe realizar una observación microscópica empleando iluminación normal (campo claro) con filtros neutros o bien con luz polarizada para intensificar el contraste.

Para la aleación Fe-Ni con alto Cr se seleccionó el reactivo de Beraha, ensayo de inmersión, moviendo la muestra durante el ataque, entre 1 a 60 s y a temperatura ambiente, se utilizó la solución de Stock con el agregado de ácido clorhídrico HCl para poder atacar este tipo de aleaciones resistentes a la corrosión, más el agregado de metabisulfito de potasio ($K_2S_2O_5$) y el agregado de algunos aditivos (Figura 2) propuestos por Beraha: el bifloruro de amonio NH_4HF_2 , el cloruro férrico $FeCl_3$ y el cloruro cúprico Cu_2Cl , para mejorar el teñido y el contraste entre las zonas anódicas “coloreadas” y las zonas catódicas “nitruradas”.

Preparación de las muestras

Se efectuó un desengrasado manual con un detergente biodegradable, se las enjuagó con agua de red y luego se realizó una limpieza rociando con alcohol etílico para evitar que queden partículas sobre la superficie, luego las muestras se secaron e inmediatamente se sumergieron en la solución de ataque coloreado, y moviendo levemente en la solución durante el ensayo, se puede apreciar cómo las muestras se van tiñendo, pasando de una superficie brillante, mate y opaca.

Con el fin de revelar los defectos del proceso de nitrurado, en este caso en particular, se realizó un macro ataque con bisulfito de potasio ($K_2S_2O_5$) que colorea intensamente las piezas y/o zonas que no han sido nitruradas (Figura 3), pudiendo apreciar la coloración final (marrón oscuro a negro) de la zona de la muestra ensayada, apreciando visualmente “a ojo desnudo”, la zona del asiento de la válvula, además se pudo apreciar las válvulas mecanizadas sin nitrurar totalmente teñidas, en contraste de zonas “no coloreadas” de las válvulas nitruradas, pudiendo fácilmente determinar cuáles habían sido nitruradas (C/N) y cuales no (S/N).

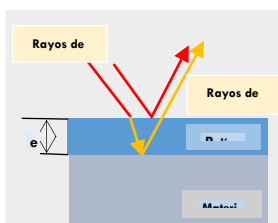


Figura 1: metalografía color por proceso de interferencia.



Figura 2: soluciones ensayadas con los distintos aditivos.



Figura 3: válvulas con C/N y sin proceso de nitrurado S/N



Figura 4: zona delimitada del asiento de válvula nitrurada.

Análisis y resultados

El primer análisis fue determinar la relación de la solución de Stock (HCl:H₂O), el tiempo y la concentración del bisulfito de potasio $K_2S_2O_5$ a utilizar. El segundo análisis fue probar los aditivos propuestos por Beraha el bifloruro de amonio NH_4HF_2 , el cloruro férrico $FeCl_3$ y el cloruro cúprico Cu_2Cl , ambos análisis se realizaron para optimizar el teñido y el contraste entre las zonas anódicas “coloreadas” y las zonas catódicas “nitruradas” (Figura 4).

Conclusiones

Como Ensayo No Destructivo END recomendamos la utilización de metalografía en color mediante la técnica de ataque coloreado conocido también como “teñido por ataque químico”, poniendo de manifiesto la capa nitrurada, en particular el asiento de la válvula.

Para el material de las válvulas una aleación de base Fe-Ni (con Cr), endurecida por precipitación, con altas propiedades mecánicas y muy buena resistencia a la corrosión hasta 760 °C (1400 °F) aconsejamos utilizar el reactivo de Beraha.

El reactivo de Beraha es utilizado para el teñido químico en la metalografía color para aleaciones de base Fe-, Ni- o Co-, resistentes al calor (alta temperatura), tiñendo (coloreando) la matriz, no siendo afectadas las zonas **nitruradas** ni carburadas.

Agradecimientos: un gran reconocimiento por la participación del personal de INTI-Córdoba, Ing. Leda Lirio, Lic. Melina Angelelli y Tec. Pablo Escalante del Laboratorio Químico, Ing. Julio Costa, Ing. Juan C. Gozalvez del dpto. de Materiales, agradecer el apoyo técnico-financiero y la colaboración del personal del dpto. de Investigación y Desarrollo de Mahle Argentina.

Referencias

- G.F. Vander Voort, Color Etching, Metals Handbook, Vol 12, (9th Edition), p 139-142.
G.F. Vander Voort, Tint Etching, Metal Progress, Vol 127 (Nº 4), 1985, p 31-41.
Color Metallography of stainless steel by tint etching. Rev. Metal. Madrid, 32 (4), 1996.
E. Beraha and B. Shpigler Color Metallography American Society for Metals, 1977.
E. Weck and E. Leistner, Metallographic Instructions for Color Etching by immersion, 1982.
E. Beraha, Metallographic Reagents Based on Sulfide Films, Prakt. Metal., Vol 7, 1970.



ESTUDIO DEL DESGASTE DEL ACERO COLADO DE ALTO SILICIO, CON TRATAMIENTO POR RECOCIDO, NORMALIZADO, AUSTEMPERADO Y TEMPLE

S.Y. D'Amico*^(1,2), **R.C. Dommarco**^(1,2), **N. Tenaglia**^(1,2)

(1) Dpto. Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata,
Av. Juan B Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata

(2) Instituto de investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (UNMdP - CONICET)
Av. Colón 10850, B7606BWW Mar del Plata

*Correo Electrónico (autor de contacto): stefaniaadamico@gmail.com

Tópico: T6 Tecnología de superficies, tratamientos térmicos y transformaciones de fases **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado

Los aceros bainíticos libres de carburos (ABLC) fueron desarrollados a partir de material procesado por laminación en caliente, en aleaciones donde el Si retarda la precipitación de carburos en el austemperado. En esta investigación, se aplica esta tecnología a los aceros colados, los cuales presentan micro segregación, cuestión que afecta a las transformaciones en estado sólido. Se caracterizó la microestructura, propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste, comparándola con otras obtenidas por recocido, normalizado y temple. La estructura ABLC posee la mayor resistencia al desgaste por abrasión, aunque las otras variantes también poseen excelente resistencia a la misma.

Los aceros ABLC han tomado gran importancia en las últimas décadas, ya que muestran una excelente combinación de propiedades mecánicas como resistencia (>1500 MPa), ductilidad, tenacidad a fractura y a impacto, fatiga y resistencia a desgaste. Esto se combina con un costo de producción relativamente bajo [1].

La hipótesis planteada es que la tecnología desarrollada para aceros producidos por laminación en caliente podría ser también ventajosa para la fabricación de aceros colados. No obstante, las características microestructurales que imparte el proceso de colada deben ser evaluadas, así como sus consecuencias en las propiedades mecánicas y tribológicas.

La estructura de los ABLC es de muy alta resistencia, gracias a la obtención de una bainita muy fina (en algunos casos a escala nanométrica) y libre de carburos, gracias a los elementos que retardan la precipitación de carburos en el austemperado (principalmente el silicio, Si). Si la transformación bainítica se da a bajas temperaturas por largos períodos de tiempo, es posible generar láminas de bainita extremadamente fina, de entre 20-30 nm de espesor, separadas por films de austenita retenida, dando valores de dureza de 690 HV y con límite elástico de 2.0 GPa y resistencia a tracción hasta 2.5 GPa [2].

La austenita retenida toma importancia, ya que cuando el material se encuentra bajo carga o hay transformación martensítica por tensión inducida, la misma aumenta la capacidad de endurecimiento del material, evitando la problemática usual en metales con grano fino, donde al disminuir el tamaño del mismo, disminuye la ductilidad. La concentración de C en la austenita retenida puede ser del orden de 5-7%, dependiendo de las condiciones de la transformación. Observaciones indican que la concentración de C en austenita se distribuye heterogéneamente una vez que inicia la transformación bainítica, ya que una gran cantidad de C es atrapada en los films de austenita retenida (AR) rodeada por plaquetas de bainita ferrítica, distinto al caso en que se rodea de grandes bloques con distintas variantes cristalográficas de bainita [3].

La Figura 1 muestra de izquierda a derecha la microestructura obtenida para el recocido, normalizado, austemperado y temple más revenido, observándose ferrita+perlita, bainita, bainita (ferrita+austenita) y martensita, respectivamente. Además, se observan las zonas segregadas (más claras), como resultado de la solidificación, debido al retraso en la transformación durante el tratamiento térmico. En la Figura 2 se observa la dureza de estas variantes de material, siendo el recocido la de menor dureza con 22 HRC, seguida por el normalizado con 45 HRC, el austemperado (ABLC) con 54 HRC y la martensita con 57 HRC.

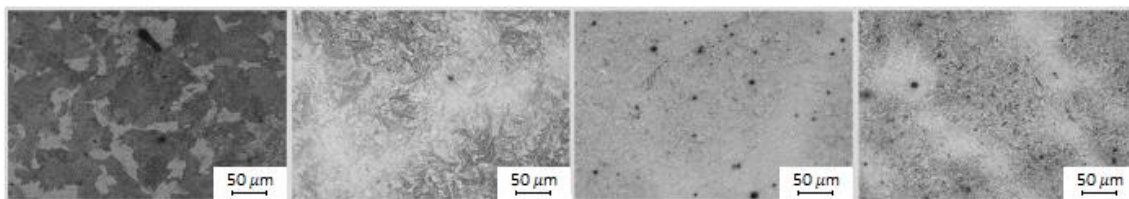


Figura 1. Microestructuras obtenidas mediante tratamientos térmicos, de izq a der: recocido, normalizado, austemperado y temple.

El trabajo realizado para evaluar la resistencia al desgaste en laboratorio bajo diferentes niveles de sollicitación, incluyó el estudio frente a la abrasión en dos tribosistemas, por un lado, el que determina el procedimiento de ensayo descrito por la norma ASTM G65 (rueda de goma y arena seca) y, por otro lado, el correspondiente a la norma ASTM G99 (pin on disk). La Figura 3 a) muestra los resultados obtenidos en ensayos ASTM G65, que utiliza el procedimiento A de la norma (arena tamaño 50/70 y carga de 130 N), mientras que la Fig.3 b) muestra los resultados pin on disk (norma ASTM G99), con papel abrasivo #180 y carga de 40 N.

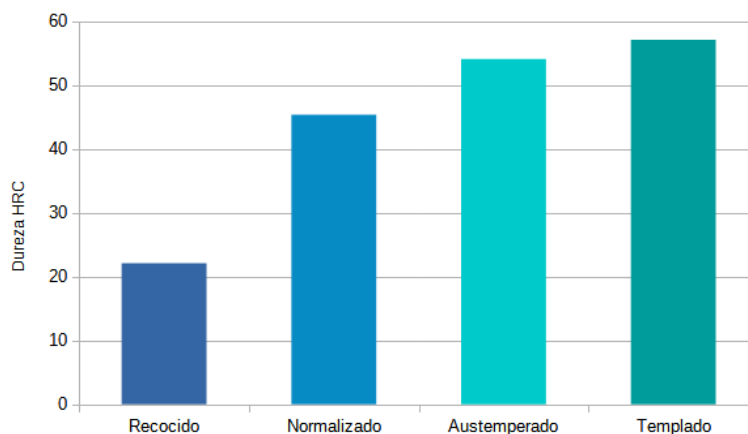


Figura 2. Dureza Rockwell escala C (HRC) para las distintas variantes de tratamiento térmico.

En el ensayo norma ASTM G65 (Fig.3 a) la menor resistencia la mostró la estructura recocida con una pérdida de peso 50 % superior a las restantes, que tuvieron una diferencia en peso similar, aunque la variante austemperada mostró una resistencia levemente superior. Cuando el tribosistema cambia respondiendo a la norma ASTM G99 (Fig.3 b), la mayor resistencia a la abrasión la presentó el acero templado, seguido por la variante austemperada y por últimos el recocido y normalizado con niveles muy similares. También se observa una diferencia significativa entre el recocido y el temple (del orden del 50 %) que resultó en este caso el de mayor resistencia a la abrasión.

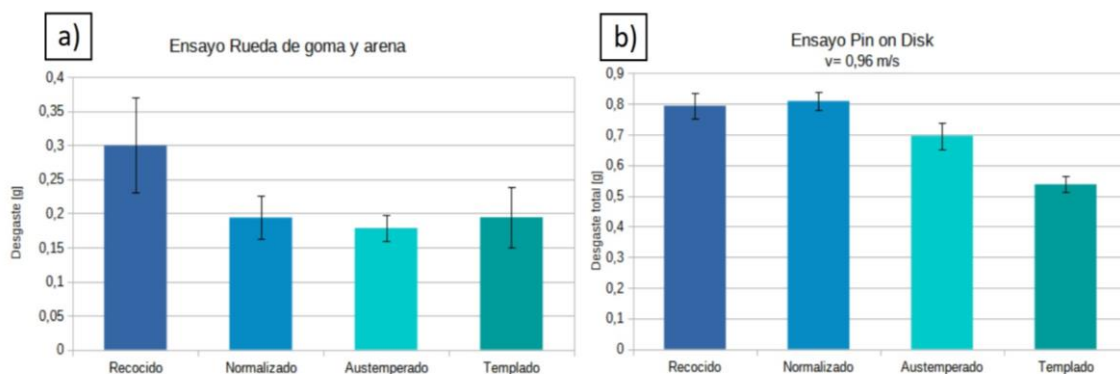


Figura 3. Resistencia a la abrasión, a) ensayo norma ASTM G65, b) ensayo norma ASTM G99.

Estos resultados muestran que la selección de un material resistente a la abrasión no está estrictamente relacionada con la dureza. Numerosas variables entran en juego dependiendo de la severidad del proceso abrasivo. Además, en muchas aplicaciones, la abrasión se combina con otro tipo de sollicitación que también debe ser considerada. La estructura del ABLC mostró una excelente resistencia a la abrasión en ambos tribosistemas, pero además este material posee una combinación de resistencia y ductilidad únicas y superiores a las estructuras de temple, normalizado o recocido.

Referencias:

- [1] A.D. Basso, N.E. Tenaglia, R.E. Boeri, J.M. Massone, Influence of the chemical composition on the ausferritic transformation in carbide-free bainitic cast steel, *Materials Science Forum* 793 (2014) 85-91.
- [2] D. V. Edmonds, Advanced Bainitic and Martensitic Steels with Carbide-Free Microstructures Containing Retained Austenite, *Materials Science Forum* 638-642 (2010) 110-117.
- [3] H. K. D. H. Bhadeshia, Review. Nanostructured bainite, *Proc. R. Soc. A* (2010) 466, 3-18.

EFFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO EN LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA IN SITU EN CINTAS POLICRISTALINAS DE Cu-Al-Be.



Gonzalo Benitez⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario – CONICET, Bv. 27 de febrero 210 bis, 2000 Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): benitez@ifir-conicet.gov.ar

Tópico: T6 Tecnología de superficies, tratamientos térmicos y transformaciones de fases. **Categoría:** C2 trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

Se estudiaron cintas policristalinas de Cu-Al-Be obtenidas por melt – spinning, mediante microscopía óptica in situ, con el fin de analizar el efecto del tamaño de grano en las temperaturas de transformación. En todos los casos se observó que el tamaño de grano produce una gran dispersión de valores que se manifiesta principalmente en tamaños menores a los $40\mu\text{m}$, produciendo una disminución promedio de entre 20°C y 10°C en los valores de M_s , A_f , y en los intervalos de transformación $M_f - M_s$ y retransformación $A_f - A_s$ cuando el tamaño se reduce de $90\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$.

En aleaciones con memoria de forma de base-Cu, las investigaciones indican que el efecto del tamaño de grano sobre las temperaturas de transformación, comienza a ser observado en policristales con tamaño de grano (gz) medio por debajo de los $100\mu\text{m}$ [1,2]. Las investigaciones del fenómeno han sido abordadas generalmente mediante la estrategia de modificar el tamaño de grano a través de tratamientos térmicos a alta temperatura (superiores a 700°C), por ejemplo, en [3]; o bien cambiando las condiciones de proceso, variando la velocidad de solidificación del material [4]. Ambas metodologías involucran indefectiblemente una alteración en la composición, y dado que como cambios mínimos de composición pueden dar lugar a variaciones en la temperatura de transformación del orden o también mucho mayor a la generada por las variaciones de gz, el análisis del fenómeno a través de estas estrategias arroja importantes incertezas debido a la dificultad para realizar una experimentación bien controlada.

En este trabajo se diseñó y construyó un dispositivo experimental que permitió llevar a cabo un estudio, salvando las limitaciones mencionadas, mediante microscopía óptica “in-situ” de las temperaturas característica de la transformación martensítica sobre muestras provenientes de cintas policristalinas 87.5Cu-12Al-0.5Be (wt%) de 1cm de ancho y espesor de $30\mu\text{m}$ obtenidas por la técnica melt-spinning. El estudio consistió en el análisis de la dependencia del tamaño de grano de las magnitudes M_s , M_f , A_s , A_f , como también de los intervalos de transformación $M_f - M_s$ y retransformación $A_f - A_s$.

Para obtener las muestras se sometió a la cinta a un tratamiento térmico de 750°C x 15 min (en cápsula de cuarzo inerte) seguido de temple en agua a 100°C + envejecido a esa temperatura durante 1 hora. Este tratamiento, permitió obtener una distribución de granos con tamaños comprendidos entre los valores de $10\mu\text{m}$ y $50\mu\text{m}$ en coexistencia con granos más grandes, del orden de los $80\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$. Las temperaturas de transformación martensítica resultaron un poco por debajo de temperatura ambiente ($M_s \sim -10\text{C}$).

El dispositivo experimental utilizado (Figura 1 a,b) es una platina construida para inducir térmicamente una transformación martensítica controlada y su observación simultánea en un microscopio óptico (Olympus PME). El control térmico de la transformación se logró con un controlador conectado a dos cartuchos calefactores alojados en un bloque metálico que permitió moderar el intercambio de calor entre un foco frío de nitrógeno líquido y el recinto de la platina donde se localiza la muestra (Figura 1c). Una termocupla conectada al controlador y alojada en la platina contra la superficie de contacto de la muestra permite censar instantáneamente su temperatura.

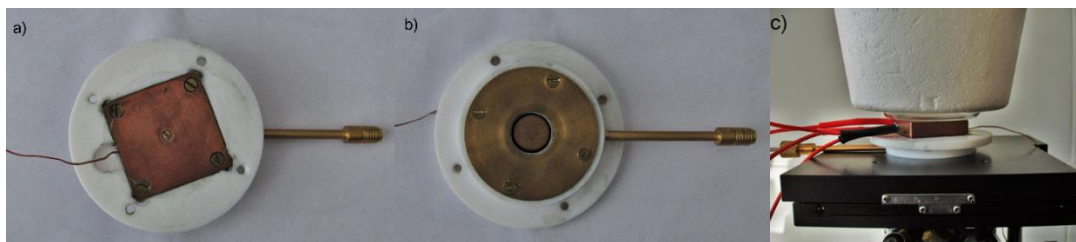


Figura 1: Platina. **a)** Vista superior. **b)** Vista inferior. **c)** Montaje sobre microscopio óptico con sistema de control de temperaturas.

Con el dispositivo experimental mencionado, se sometió a la muestra a un ciclo completo de transformación, y se registró una foto por cada 1CQ en una misma región. A partir de la serie fotográfica obtenida, se eligió un conjunto de granos y para cada uno de ellos se determinó las temperaturas de transformación utilizando el software ImageJ según el porcentaje de superficie transformada de acuerdo al siguiente criterio: M_s 5% o más, M_f 90%, A_s 85% o menos y A_f 5% o menos. Este procedimiento se repitió seis veces para regiones distintas de una misma muestra. En la figura 2a se encuentra una micrografía representativa de las regiones estudiadas. Adicionalmente al estudio realizado, se llevaron a cabo pruebas de calorimetría (DSC) y resistividad (técnica de cuatro puntas) para poder comparar los resultados obtenidos de dichas mediciones con los obtenidos mediante la presente estrategia, los cuales se presentan en la Figura 3.

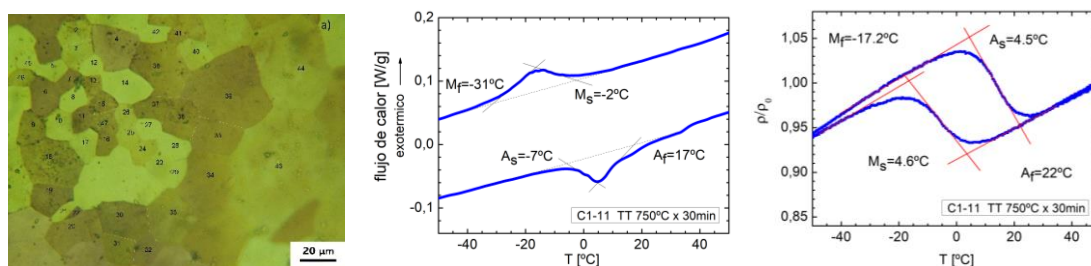


Figura 2: **a)** Micrografía de una de las regiones estudiadas. **b)** Resultados calorimetría (DSC). **c)** Resultados resistividad.

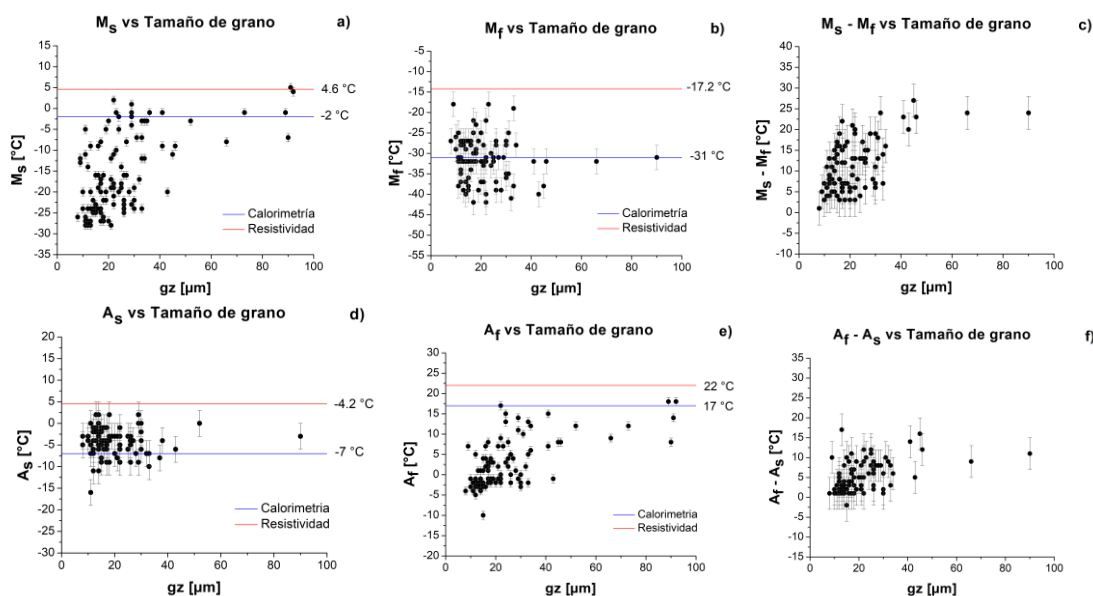


Figura 3: Resultados obtenidos. **a)** M_s vs gz. **b)** M_f vs gz. **c)** $M_s - M_f$ vs gz. **d)** A_s vs gz. **e)** A_f vs gz. **f)** $A_f - A_s$ vs gz.

El análisis de transformación in-situ realizado muestra una gran dispersión de valores que se acentúa al disminuir el tamaño de grano. Aun así, podemos concluir que el tamaño de grano efectivamente afecta las temperaturas de transformación de fase martensítica. Para la aleación investigada de Cu-Al-Be, se observa que cuando el tamaño de grano se reduce de $90\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$, M_s decrece en promedio en aprox. 25C y A_f en aprox. 20C . En cuanto a M_f y A_s los resultados obtenidos no permiten asegurar un comportamiento similar. Sin embargo, sí se puede visualizar en los intervalos de transformación y retransformación una reducción de aprox. 20C y 10C , respectivamente, cuando g_z se reduce de $90\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$. Por último, se observa que las temperaturas obtenidas por las pruebas de calorimetría (DSC) y resistividad calculadas con el método de intersección de tangentes son consistentes, y guardan una correspondencia aceptable respecto a los rangos de valores obtenidos para cada magnitud estudiada mediante la metodología presentada en este trabajo.

Referencias

- [1] K. Mukunthan and L. Brown, Metallurgical Transactions A, 11 (1988) 2921-2929.
- [2] C. Lopez del Castillo, B. Mellor, M. Belazquez and C. Gomez, Scripta Metallurgica 21 (1987) 1711-1716.
- [3] J.L. Pelegrina, L.M. Fabietti, A.M. Condo, G. Pozo Lopez and S.E. Urreta, Philosophical Magazine 90 (2010) 2793–2805.
- [4] J. Dutkiewicz, T. Czeppe, J. Morgiel, Materials Science and Engineering A273–275 (1999) 703–707.



CARACTERÍSTICAS DE LA TRANSFORMACIÓN DE FASE $\beta \rightarrow \alpha$ DURANTE EL ENFRIAMIENTO CONTINUO DE LA ALEACIÓN ZIRCALOY-4

R. Leopold^{*(1)}, Z. Celiz Oroza⁽¹⁾, A. Danón⁽¹⁾

(1) Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Avda. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): rociroleopold@cnea.gob.ar

Tópico: T6 Tecnología de superficies, tratamientos térmicos y transformaciones de fases. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

Se estudió la transformación de fase $\beta \rightarrow \alpha$ en procesos de enfriamiento continuo de la aleación Zircaloy-4, usualmente utilizada en el envainado de los elementos combustibles de reactores nucleares tipo PWR. Se realizaron para ello ensayos de dilatometría con velocidad de enfriamiento variable, que mostraron un comportamiento dependiente de dicha velocidad en la expansión asociada a la transformación. Las muestras ensayadas fueron caracterizadas por microscopía óptica y electrónica de barrido; se propone una hipótesis basada en cambios en la textura cristalina asociados a la transformación para interpretar el comportamiento dilatométrico observado.

La fabricación de vainas de elementos combustibles en reactores nucleares con combustible de uranio natural exige la utilización de materiales de baja sección eficaz de captura de neutrones térmicos, razonables propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión. El circonio es uno de los metales que posee muy baja sección de captura neutrónica; sin embargo, para poder ser utilizado en elementos combustibles se requiere una optimización de sus propiedades mecánicas y a la corrosión. A temperatura ambiente y hasta los 862°C el Zr presenta una estructura hexagonal compacta, fase α , y por encima de dicha temperatura pasa a la fase β , cúbica de cuerpo centrado. Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, es conveniente elevar este punto de transformación mediante el aleado con elementos adecuados, prestando atención, al mismo tiempo, a la ventana de temperaturas que ofrezcan las mejores condiciones para el trabajado en caliente. Además, es importante que los mismos aleantes mejoren las propiedades a la corrosión.

Sobre esta base de requerimientos la industria nuclear ha desarrollado y utilizado, a lo largo de décadas, varias aleaciones base Zr; entre ellas, la aleación Zircaloy-4, con agregados de Sn, Cr y Fe, ha tenido un rol protagónico dentro de los materiales estructurales para reactores nucleares tipo PWR. Los tres elementos aleantes del Zircaloy-4 mejoran las propiedades de resistencia a la corrosión del Zr; la proporción de cada uno de ellos en el Zircaloy-4 es cercana a la correspondiente al mejor comportamiento a la corrosión observado en la respectiva aleación binaria. La composición química de la aleación utilizada puede verse en la *Tabla 1*.

Elemento	Concentración [%p]
Zr	balance
Sn	1.26 ± 0.06
Fe	0.20 ± 0.06
Cr	0.11 ± 0.01

Tabla 1: Composición química de la aleación utilizada.

En este trabajo se estudia el comportamiento dilatométrico de la aleación Zircaloy-4 en ciclos térmicos simples, constituidos por un segmento de calentamiento, uno de permanencia acotada a alta temperatura y uno de enfriamiento continuo a velocidades variables. Los ensayos se realizaron en un dilatómetro de alta resolución y alta velocidad Bähr DIL 805 A, sobre probetas cilíndricas de 10 mm de largo por 4 mm de diámetro. Se decidió fijar la atmósfera de ensayo en vacío de 5×10^{-4} mm Hg. Se aseguró que el estado metalúrgico inicial de todas las probetas utilizadas fuera el mismo. Las velocidades seleccionadas fueron 10 °C/s para el calentamiento y 1, 1.25, 1.5, 2, 5 y 10 °C/s para el enfriamiento respectivamente; el

mantenimiento a alta temperatura (esto es, en fase β) se realizó a 1000 CC durante 60 segundos. En la *Figura 1* se exhibe un esquema-ejemplo de los ciclos térmicos utilizados.

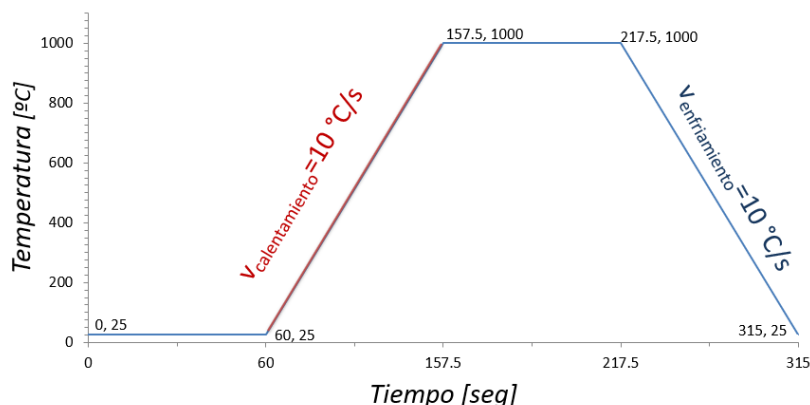


Figura 1: Ejemplo de ciclo térmico con velocidad de enfriamiento igual a la velocidad de calentamiento.

Una vez ensayadas, las muestras fueron incluidas, desbastadas y pulidas por procedimientos metalográficos convencionales para su observación por microscopía óptica y electrónica de barrido. A su vez, las curvas de variación relativa de longitud vs. temperatura fueron analizadas individualmente y comparadas entre sí en cada uno de los segmentos del ciclo térmico.

En la *Figura 2* puede verse el conjunto de curvas dilatométricas en la etapa de enfriamiento obtenidas con velocidades de 1, 1.25, 1.5, 2, 5 y 10 CC/s. La comparación de las amplitudes registradas en la variación de volumen específico durante la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ permite observar una amplitud creciente desde 1 CC/s hasta valores que resultan significativamente mayores a partir de la muestra ensayada a 2 CC/s.

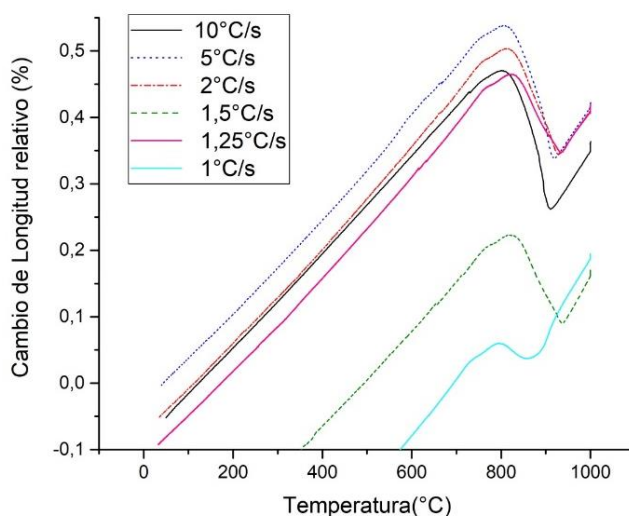


Figura 2: Curvas dilatométricas a distintas velocidades de enfriamiento

Es un hecho informado en la literatura precedente la notoria anisotropía que presenta la expansión térmica de materiales con simetría cristalina hexagonal compacta. En las aleaciones base Zr el coeficiente de dilatación medido en la dirección del eje c es mayor que el medido en el plano basal; este hecho redundaría en que en materiales fuertemente texturados aquella anisotropía puede volverse macroscópicamente observable [1]. Se propone entonces una interpretación de los resultados obtenidos sobre la base de estas observaciones, es decir, los cambios de textura ocurridos en el ciclo térmico completo $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ tendrían una manifestación en la curva dilatométrica dentro de una ventana específica de velocidades de enfriamiento. En otras palabras, el cambio en el mecanismo de transformación de fase operante a cada velocidad de enfriamiento podría introducir cambios en la textura;

estos cambios podrían estar asociados a los mecanismos de selección de variantes producida durante la transformación [2,3].

Agradecimientos: Las autoras agradecen al personal de la División Transformaciones de Fase de la Gerencia Materiales por la colaboración y acompañamiento en el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- [1] J.C. Brachet, J.L. Béchade, Relationship between Crystallographic Texture and Dilatometric Behaviour of a Hexagonal Polycrystalline Material, *Materials Science Forum*, Vols. 273-275, 1998, 531-534.
- [2] A.R. Massih, L.O. Jernkvist, Solid state phase transformation kinetics in Zr-base alloys, *Scientific Reports* 11, 2021, 1-16.
- [3] C.T. Nguyen, Thesis: Microstructure Changes during Fast β Cycles of Zirconium Alloys, University of Manchester, Faculty of Science and Engineering, School of Materials, 2017.



EFFECTO DEL PRE-TRATAMIENTO EN SUSTRATO DE VIDRIO EN LA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 MEDIANTE LA TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT

V. Daboin ⁽¹⁾, **E. D Farias** ⁽¹⁾, **J. S. Riva** ⁽¹⁾, **P. G. Bercoff** ⁽²⁾.

(1) INFIQC-CONICET. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

(2) IFEG-CONICET. Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): viviana.daboin@unc.edu.ar

Tópico: T6 Tecnología de superficies, tratamientos térmicos y transformaciones de fases. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo en el marco de la ejecución de un posgrado.

En este trabajo se describe la fabricación de películas de nanopartículas magnéticas (NPMs) de Fe_3O_4 estabilizadas con ácido oleico a través del método de Langmuir-Blodgett. Las NPMs de Fe_3O_4 se sintetizaron mediante descomposición térmica para luego inyectarlas en una interfaz de aire/agua formando un film homogéneo, el cual fue transferido a un sustrato de vidrio tratado previamente. La formación de la monocapa de NPMs de Fe_3O_4 en la interfaz aire/agua se reveló con las isoterma de presión superficial en función del área, mientras que la caracterización por SEM y AFM mostró la transferencia de NPMs a los sustratos.

La síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas (NPMs) han sido motivo de investigación durante los últimos años debido a sus múltiples aplicaciones, tales como almacenamiento de datos [1], como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética (IRM) [2], en celdas solares [3], como catalizadores [4], entre otros. No obstante, hoy en día, las NPMs se consideran como bloques de construcción para futuros dispositivos nanotecnológicos siendo el desarrollo de nanomateriales bidimensionales (2D) formados por nanopartículas todo un desafío [5]. Entre las diversas técnicas para el ensamblaje y depósito de NPMs como nanomateriales 2D sobre sustratos sólidos, la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) es sin duda uno de los mejores métodos, debido al control del espesor y homogeneidad de la película, además de su buena reproducibilidad [6,7].

En este trabajo se analiza el efecto de los diferentes pre-tratamientos de los sustratos y de las presiones superficiales empleadas en la transferencia de NPMs de Fe_3O_4 , sobre las películas obtenidas.

Las NPMs de Fe_3O_4 recubiertas de ácido oleico se sintetizaron empleando el método de descomposición térmica. Posteriormente, fueron transferidas a la superficie de los sustratos previamente tratados con 1-octadeceno, hexano, o un fosfolípido (DSPA), mediante la técnica de Langmuir-Blodgett. Para ello, se dispersó una solución de NPMs de Fe_3O_4 en cloroformo ($\sim 1,5$ mg/mL) en la interfase aire-agua utilizando una microjeringa. Luego, la compresión de la película se realizó a una velocidad de 10 mN/min después de esperar 10 min para permitir la evaporación del cloroformo. Las películas se prepararon a presiones superficiales de 15 mN/m, 30 mN/m y 40 mN/m y se depositaron sobre el sustrato de vidrio a una velocidad de 3 mm/min.

La caracterización estructural y magnética se realizó para todas las películas de NPMs de Fe_3O_4 obtenidas en las diferentes presiones y sustratos (tratados con el fosfolípido y los solventes mencionados anteriormente). En la Figura 1 solo se muestran los resultados obtenidos de las películas de NPMs Fe_3O_4 para una presión de transferencia de 40mN/m en un sustrato de vidrio tratado previamente con 1-octadeceno. La Figura 1 (a) muestra una isoterma de presión superficial versus el área usando 150 μL de la solución de NPMs de Fe_3O_4 en cloroformo y la presión a la cual se realizó el depósito de la película de NPMs Fe_3O_4 en el sustrato. En la imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM) mostrada en la Figura 1 (b) se observan arreglos bien ordenados y compactos de NPMs, mientras que en la imagen de AFM de la Figura 1 (c) se puede apreciar una película homogénea de NPMs depositada en el sustrato. Las pequeñas áreas oscuras observadas en ambas imágenes se correlacionan con dominios no cubiertos con NPMs. Cabe destacar que la caracterización por imágenes SEM y AFM de todas las muestras, confirman la transferencia de las NPMs de Fe_3O_4 a los sustratos de vidrio tratados para las tres presiones superficiales empleadas, sin embargo, se observa una mayor homogeneidad y área cubierta del sustrato al transferir las películas a una presión superficial de 40 mN/m con respecto a las presiones de 15mN y

30mN/m. Este comportamiento se reiteró en los sustratos modificados con hexano, 1-octadeceno y DSPA. La altura de las películas obtenidas para los sustratos tratados varía entre (2 y 8) nm para 1-octadeceno, (4 y 12 nm) para hexano y (10 y 17) nm para DSPA.

Las propiedades magnéticas de las películas de NPMs de Fe_3O_4 transferidas al sustrato se midieron mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) a temperatura ambiente, obteniendo curvas de magnetización como se muestran en Figura 1 (d). El campo magnético se aplicó de forma paralela (PA) y perpendicular (PE) a la superficie del sustrato, como se esquematiza en el inset de la Figura 1 (d). Las películas de NPMs de Fe_3O_4 sobre el sustrato muestran una rápida respuesta al campo magnético aplicado y con campos coercitivos de 18 mT cuando se miden en geometría PA y 41 mT cuando se miden en geometría PE. Este hecho indica la existencia de un plano de fácil magnetización, como se esperaba por la anisotropía de forma asociada. Esta anisotropía de forma se manifiesta solo en las películas producidas a una presión superficial de 40mN/m en los sustratos tratados con 1-cotadeceno, hexano y DSPA.

En base a los resultados obtenidos, la presión superficial que permitió obtener películas más homogéneas y con un mayor porcentaje de área cubierta fue de 40mN/m. Los sustratos tratados con DSPA son los que presentan mayor porcentaje de transferencia de material durante el depósito a 40 mN/m, seguido de los sustratos tratados con hexano y finalmente le siguen los tratados con 1-octadeceno. Las imágenes SEM (no mostradas en este resumen) indican que con los sustratos tratados con hexano se obtienen películas más homogéneas en comparación con los demás tratamientos.

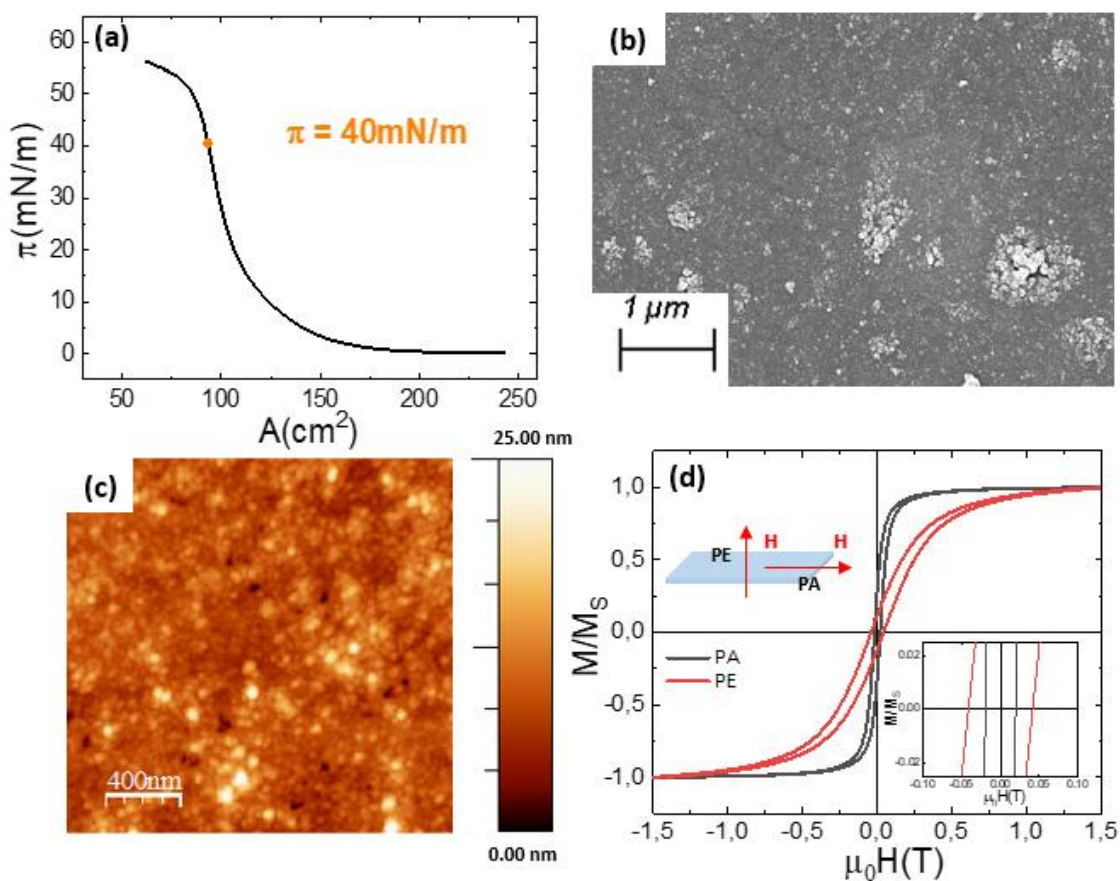


Figura 1. Resultados de la caracterización estructural y magnética de la película NPMs de Fe_3O_4 obtenida a una presión de 40 mN/m: (a) Isotermas de presión superficial en función del área de una monocapa de las NPMs de Fe_3O_4 , (b) imagen SEM y (c) AFM, (d) curva de magnetización (en el inset se esquematizan las direcciones PA y PE del campo magnético aplicado).

Agradecimientos: Se agradece el financiamiento a FONCyT y CONICET. Viviana Daboin agradece la beca doctoral a CONICET.

Referencias

- [1] D. Li, X. Yu, Y. Dong, L. Zhang, Z. Li, Z. Zhao, A simple way to prepare monolayer films of the magnetite nanocrystal by the Langmuir–Blodgett-like technique, *Applied Surface Science*, **2010**, 256, 4288-4291.
- [2] P.B. Shete, R.M. Patil, B.M. Tiwale, S.H. Pawar, Water dispersible oleic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles for biomedical applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2015**, 377, 406-410.
- [3] W. Beek, M. Wienk, R. Janssen, Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles. *Advanced Functional Materials*. *Advanced Functional Material*, **2006**, 16, 1112–1116.
- [4] B. Roldan, Metal nanoparticle catalysts beginning to shape-up, *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46, 1682–1691.
- [5] M. Pauly, Benoît, P. Pichon, A. Demortière, J. Delahaye, C. Leuvrey, G. Pourroy, S. Bégin-Colin, Large 2D monolayer assemblies of iron oxide nanocrystals by the Langmuir–Blodgett technique, *Superlattices and Microstructures*, **2009**, 46, 195-204.
- [6] C. Liu, Y. Shan, Y. Zhu, K. Chen. Magnetic monolayer film of oleic acid-stabilized Fe_3O_4 particles fabricated via Langmuir-Blodgett technique, *Thin Solid Films*, **2009**, 518, 324-327.
- [7] S. S. Khasraw, S. Ghaderi, S. R. Saeed, R. Hallaj, A. Hassanzadeh. Observation of nanodomains and nanostripes in the Langmuir-Blodgett monolayers of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles, *Materials Science and Engineering B*, **2021**, 273, 115402.



ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN ALEACIONES Fe-C-Si Y Fe-C-Si-Mn COLADAS SOMETIDAS A TRATAMIENTOS DE TEMPLE Y PARTICIÓN (QUENCHING AND PARTITIONING)

M.P. Gonzalez* ^(1,2), **R. Boeri** ^(1,2), **D.O. Fernandino** ^(1,2)

(1) Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería de Mar del Plata, Av Juan B Justo 4302.

(2) Instituto de investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av Colom 10850.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mpgonzalez@fi.mdp.edu.ar

Tópico: T6 - Tecnología de superficies, tratamientos térmicos y transformaciones de fases. **Categoría:** C3 Trabajo de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Se realizó el análisis e identificación de la microestructura resultante de los diversos tratamientos térmicos de piezas sometidas a temple y particionado realizando además un análisis comparativo con los resultados obtenidos para las fundiciones grises esferoidales austemperadas (ADI en inglés “Austempering Dúctil Iron”). Para el análisis de las mismas se recurrió al uso de microscopios ópticos y electrónicos, análisis de difracción de rayos X (DRX) y ensayos de durezas. Como resultado se obtuvo las micrografías correspondientes a cada tratamiento térmico, dureza y porcentaje de austenita retenida de cada pieza.

Durante las últimas décadas la comunidad científica ha comenzado a estudiar el desarrollo de aleaciones de muy alta resistencia basadas en los sistemas Fe-C-Si y Fe-C-Si-Mn y la posibilidad de obtener una microestructura aún más refinada mediante la realización de temple y particionado o Q&P (Quenching and Partitioning). El éxito del proceso de Q&P depende de la supresión de la precipitación de carburos durante el tratamiento térmico, esto se logra mediante la adición de Si, Al y P que retrasan la cinética de la precipitación de cementita [1,2]. Las fundiciones de hierro con grafito esferoidal (FE) contienen grandes cantidades de Si para evitar la formación de cementita durante la solidificación y promover el crecimiento de los nódulos de grafito, lo que hace a las FE adecuadas para el tratamiento térmico Q&P. Algunos trabajos han explorado este tratamiento aplicado a fundiciones de hierro. Obtuvieron como resultado microestructuras complejas y heterogéneas que contienen martensita particionada, ferrita bainítica, austenita retenida y martensita “fresh”. Con respecto a las propiedades mecánicas hay antecedentes de estudios realizados que indican que la austenita retenida desempeña un papel destacado en las propiedades mecánicas. Se ha observado que la austenita retenida mejora la vida a la fatiga de los aceros y FE sometidas a Q&P, esto se debe a la transformación de la austenita retenida en martensita [3]. El problema general que se trata en el presente trabajo es el desarrollo de ciclos térmicos adecuados con el objetivo de obtener microestructuras nanoestructuradas de alta resistencia mecánica y aceptable fractoténacidad.

Como material de partida se utilizaron bloques en “Y” de FE de 25 mm (ASTM A879M) obtenido mediante técnicas convencionales de fusión, nodulización, inoculación y colada en molde de arena. Las probetas para la caracterización microestructural, tratamientos térmicos y dureza se obtuvieron a partir de cortes transversales de la zona calibrada de los bloques Y, conforme las especificaciones de la Norma ASTM A879M. Para la realización de los tratamientos térmicos se utilizó un horno tipo mufla eléctrica con un controlador de temperatura programable y dos hornos para tratamientos isotérmicos a baja temperatura con una mezcla de sales de bajo punto de fusión (NaNO_3 y KNO_3 en proporciones iguales) con controlador de temperatura electrónico. Los parámetros característicos de este ciclo térmico son: temperatura de austenizado (T_v), tiempo de austenizado (t_v), temperatura de temple (T_q), tiempo de temple (t_q), temperatura de particionado (T_p) y tiempo de particionado (t_p) [3,4]. Para el desarrollo de este trabajo, se utilizó una $T_v=880$ °C y una única combinación de $t_v=2$ hs, $T_q=150$ °C y $t_q=1$ min para diferentes dos diferentes temperaturas de particionado (257 °C y 200 °C) y cinco diferentes tiempos de particionado (5, 15, 30, 60 y 90 minutos).

La caracterización del material luego de cada uno de los tratamientos térmicos se desarrolló mediante análisis metalográficos, difracción de rayos X (DRX) y ensayos de dureza. Para la caracterización metalográfica se realizaron procedimientos de desbaste y pulido metalográficos convencionales seguidas de observación microestructural en un microscopio Leica DMI 3000M, mientras que el reporte fotográfico

y procesamiento de imágenes se desarrolló por medio del software Image Pro-Plus. Los ensayos de DRX se llevaron a cabo en un equipo Panalytical X'pre-Pro, conforme a la norma ASTM E 975, con el objetivo de determinar la fracción de austenita retenida ($\% \gamma_{ret}$). Los ensayos de dureza se llevaron a cabo según el método Rockwell C en un durómetro universal Ibertest modelo DU-250 siguiendo los procedimientos establecidos por la norma ASTM E-18. Los resultados surgen del promedio de al menos 3 mediciones. A modo de ejemplo, la **figura 1** muestra las metalografías (a 500 aumentos) de dos muestras sometidas a un ciclo térmico consistente de un calentamiento a una $T_v = 880$ °C durante $t_v = 2$ hs seguido de un temple a una $T_p = 150$ °C durante 30 seg. con un posterior tratamiento isotérmico a una $T_p = 280$ °C durante un $t_p = 15$ min y 30 min respectivamente (etapa de particionado) y finalizado con un temple en agua a temperatura ambiente.

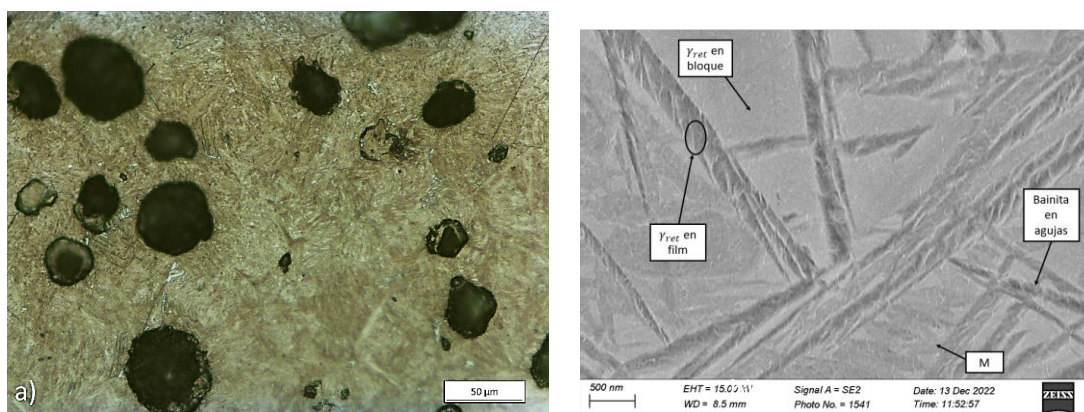


Figura 4. Muestras resultantes de ciclos térmicos consistentes de un calentamiento a una $T_v = 880$ °C durante 2 hs seguido de un temple a una $T_q = 150$ °C durante 30 seg y finalmente un particionado a una $T_p = 280$ °C durante 15 min., b) Imagen SEM de la muestra sometida a 15 minutos de particionado.

En la **figura 1** se puede observar la metalografía compuesta por nódulos de grafito y una matriz metálica. La imagen SEM proporciona de manera más detallada la morfología presente. Se puede apreciar dos tipos de morfologías de austenita retenida, una dentro de la bainita en forma de agujas se encuentra γ_{ret} en forma de "film" y otra entre las agujas de bainita que se encuentra en forma de bloque (γ_{ret} blocky). Para poder obtener un detalle más preciso de las morfologías presentes se realizó un análisis SEM donde se pudo apreciar dos tipos diferentes de morfologías de la austenita retenida, austenita en forma de "film" dentro de la bainita y austenita en forma de bloque alrededor de las agujas de bainita. La **tabla 1** lista los valores de $\% \gamma_{ret}$ y dureza para una de las condiciones evaluadas. El mayor valor de austenita retenida se obtuvo para un $t_p = 15$ min con un valor de aproximadamente 25%, con un valor de dureza de 50HRC. No se aprecia un cambio sustancial de la dureza con respecto al porcentaje de austenita retenida de las muestras, lo que concuerda con valores observados en trabajos similares al igual que el aumento y luego la disminución de austenita retenida al prolongar el tiempo de particionado. Esto se debe a la formación de carburos a tiempos prolongados de particionado.

T_v (°C)	t_v (hs)	T_q (°C)	t_q (s)	T_p (°C)	Tiempo particionado (min)	Dureza HRC	$\% \gamma_{ret}$
880	2	150	30	280	5	46 ± 1	17,4
					15	50 ± 1	24,9
					30	46 ± 0,5	17,8
					60	49 ± 1,5	16,7
					90	47 ± 0,5	16,1

Tabla 1. Dureza y porcentaje de austenita retenida correspondiente al tratamiento térmico ejemplificado.

Se espera profundizar en trabajos posteriores la relación entre la microestructura luego de cada ciclo de tratamiento térmico propuesto y las propiedades mecánicas resultantes en términos de tracción, impacto y fractoténacidad.

Agradecimientos: Al CONICET y a la Universidad Nacional de Mar del Plata por el apoyo técnico y financiero.

Referencias:

- [1] J.G. Speer, D.K. Matlock, B.C De Cooman, J.G. Schroth, Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Mater.* Vol. 51, 2003, 2611-2622.
- [2] Arthur Seiji Nishikawa, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi, André P. Tshipstchin, Hélio Goldenstein, Phase transformation mechanisms during Quenching and Partitioning of ductile cast iron. *Acta Materialia* Vol. 179, 2019, 1-16.
- [3] André Caetano Melado, Arthur Seiji Nishikawa, Hélio Goldenstein, Michael A. Giles, Philippa A.S. Reed, Effect of microstructure on fatigue behavior of advanced high strength ductile cast iron produced by quenching and partitioning process. *International Journal of Fatigue* Vol. 104, 2017, 397-407.
- [5] Arthur Seiji Nishikawa, Hélio Goldenstein, Quenching and partitioning heat treatment on ductile cast iron. 13th ALEMI meeting, 2014, Kyoto.

Soldadura y Fundiciones





INFLUENCIA DE VARIABLES EN EL PROCESO PROJECTION FRICTION STIR SPOT WELDING EN CHAPAS DE ACERO AL CARBONO

E. Acosta⁽¹⁾, G. Lombardo⁽¹⁾, M. J. Castillo^(1,2) y A. Mateos⁽¹⁾

(1) Laboratorio de Ensayos de Materiales y Estructuras (LEMEJ) – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires – CIC, Junín, Argentina.

(2) DEYTEMA – Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

eacosta@comunidad.unnoba.edu.ar

Tópico: T7. Soldadura y fundiciones. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

En el presente trabajo se analiza el desempeño de soldaduras realizadas sobre chapas de acero al carbono mediante el proceso de soldadura “Projection Friction Stir Spot Welding (PFSSW)” utilizando diferentes combinaciones de parámetros. Entre los intervinientes se encuentran: por parte de la herramienta; velocidad de giro y de descenso, profundidad de descenso y diámetro, mientras que, por parte de la proyección fueron variantes la altura y el diámetro. A fin de evidenciar los efectos de la variación de parámetros, se realizó una evaluación metalográfica, ensayos mecánicos de shear tensile test y de microdureza Vickers.

Introducción

La soldadura de puntos por resistencia (RSW, Resistance Spot Welding), como proceso simple y rápido, es el método dominante en la unión de las carrocerías en la industria automotriz. Sin embargo, requiere de un alto consumo de energía eléctrica. Otra característica del proceso RSW es que en ciertas zonas de la “pepita” de soldadura puede superarse la temperatura de fusión lo que genera que parte de la unión soldada, en algún momento, se encuentre en estado líquido y solidifique rápidamente pudiendo propiciar la aparición de defectos asociados a la solidificación. Con fin de contrarrestar estas desventajas surgen diferentes procesos de soldadura en fase sólida, entre los cuales se encuentra la variante soldadura por fricción agitación por puntos con proyección (PFSSW, Projection Friction Stir Spot Welding) que utiliza una herramienta plana, sin pin, y dispone de una proyección o protuberancia en el soporte donde apoyan las placas a soldar que altera el flujo de material plastificado produciendo un mayor volumen de este respecto a la variante Pinless FSSW (sin proyección). El atractivo del uso del PFSSW radica en la ausencia de la huella provocada por la herramienta (keyhole) debido a la falta del pin, al mismo tiempo que genera bajas indentaciones que son comparables con las obtenidas por RSW. [1-2] El objetivo de este trabajo es analizar el efecto producido por diferentes combinaciones de parámetros intervinientes en el desempeño de la unión soldadas en chapas de acero al carbono mediante el proceso PFSSW.

Materiales y métodos

Los puntos de soldadura ejecutados mediante el proceso PFSSW se realizaron sobre chapas de acero al carbono laminadas en caliente de calidad comercial de 0,91 mm de espesor disponiendo dos placas de forma traslapadas. Las mismas fueron preparadas según la norma AWS D8.1M:2013 “Specification for Automotive Weld Quality - Resistance Spot Welding of Steel” [3]. Para su ejecución se utilizó una fresadora universal CNC de 3 ejes modelo Mecatronic con potencia de usillo de 3 HP, en la cual los comandos fueron programados en código G. Se utilizó una herramienta de carburo de tungsteno debido a su gran resistencia, mientras que las proyecciones, al encontrarse sometidas a menores solicitaciones, fueron confeccionadas con acero rápido.

A partir del relevamiento bibliográfico y considerando las capacidades disponibles se determinaron parámetros y rangos susceptibles de aplicar en la ejecución de las juntas soldadas mediante PFSSW sobre chapas de acero al carbono.

Para la ejecución de las juntas se utilizó, en primera instancia, diámetro de herramienta (D_h) de 12 mm en combinación con proyección de diámetro (D_p) 5 mm. Posteriormente, se incrementó el D_h a 16 mm, manteniendo el D_p en 5 mm y; en una tercera instancia, se incrementó el D_p a 10 mm. Para la materialización de todas las juntas se utilizó una velocidad de giro de 2000 RPM y 2 mm/min de velocidad de descenso (V_d). Por otro lado, se utilizó la combinación de $D_h=16$ mm, $D_p=10$ mm y se varió la velocidad de descenso V_d a 8 mm/min. Para estas últimas combinaciones, las velocidades de giro utilizadas fueron de 2000 RPM y 3000 RPM. La altura de la proyección, el tiempo de permanencia y la carga aplicada se mantuvieron constantes en 0,3 mm, 3 s y 4905 N, respectivamente, para todas las pruebas realizadas. En Tabla 1 se expresan las combinaciones seleccionadas. El desempeño mecánico de las uniones se analizó a

partir del ensayo de corte por tracción (STT) según AWS D8.1M:2013 y microdureza Vickers. Adicionalmente, se realizó un análisis metalográfico a fin de observar el efecto de los parámetros sobre la microestructura de la junta.

Identificación	Dh (mm)	Dp (mm)	Vd (mm/min)	Vel. Giro (RPM)
H12P5-22	12	5	2	2000
H16P5-22	16	5	2	2000
H16P10-22	16	10	2	2000
H16P10-82	16	10	8	2000
H16P10-83	16	10	8	3000

Tabla 1: Combinaciones de parámetros seleccionados

Los ensayos STT se realizaron en el campo de 50 kN de una máquina universal de ensayos Mod. DWD 600S de 600 kN de capacidad, con una velocidad de desplazamiento de $1 \frac{mm}{min}$. A fin de evidenciar la evolución de la dureza en las distintas zonas de la unión se realizaron perfiles de microdureza Vickers sobre la sección transversal de la soldadura, en todo su ancho. Las improntas se realizaron con un microdurómetro Digimes, Mod. MHVD-1000 LCD, con cargas de 100 gf, un tiempo de mantención de 10 s y una distancia entre improntas de 0,5 mm. Se realizaron probetas metalográficas de la zona soldada, pulidas a espejo y revelada su estructura con Nital 2 % con el fin de obtener macrografías en lupa estereoscópica hasta 60 X, equipada con cámara digital y micrografías en un microscopio metalográfico óptico con objetivos de 5, 12, 20 50 y 100 X equipado con cámara y software de captura.

Resultados

A partir del análisis metalográfico, se pudo observar que la unión se divide en 3 zonas: Zona Agitada (SZ), Zona Termomecánicamente Afectada (TMAZ) y Metal Base (BM). En la SZ se evidenció un refinamiento del grano debido a la recristalización dinámica provocada por la agitación de la herramienta. Los perfiles de microdureza mostraron un incremento de la dureza en las SZ, como consecuencia de la recristalización dinámica [5], y en la TMAZ, consecuencia de la deformación plástica [6], respecto a las del MB (Figura 1). En los ensayos de STT todas las probetas presentaron un modo de falla interfacial. En la Figura 2 se muestra un diagrama de dispersión con las cargas máximas alcanzadas para cada condición.

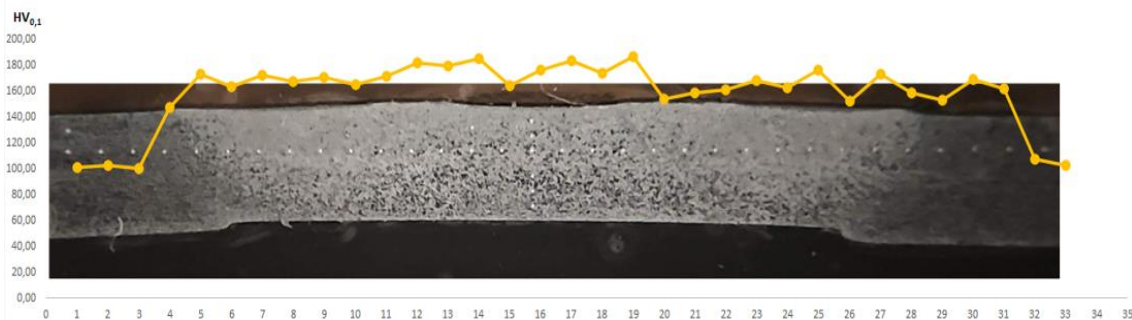


Figura 1: Perfil de microdureza sobre macrografía

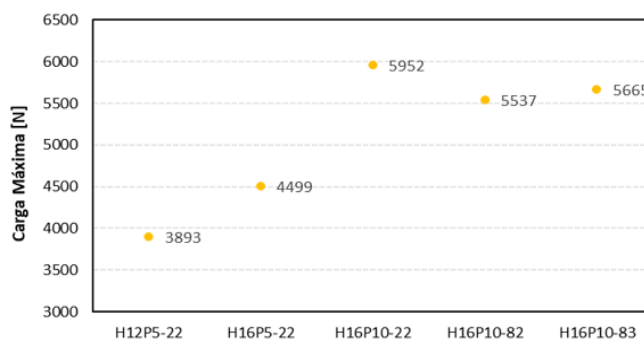


Figura 2: Carga máxima-combinación

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que la soldadura presenta un aumento de dureza en la zona de incidencia del proceso, lo que se ve reflejado a partir del refinamiento del grano.

En cuanto a los resultados de STT, soldando con los mismos parámetros, para un determinado D_p , la carga aumenta con el diámetro de la herramienta. Por otro lado, manteniendo los D_h y D_p constantes, la carga soportada disminuye con el incremento de la velocidad de descenso y crece con el aumento de las RPM. Esto último, se encuentra fundamentado en que el aumento de RPM aumenta la adición de calor [4]. Esta última condición ($D_h= 16$ mm, $D_p= 10$ mm, $V_d= 8$ mm/min y 3000 RPM) es la que mejores resultados proporcionó debido a que presenta un desempeño mecánico adecuado, superando ampliamente la carga mínima necesaria por norma, e insume los menores tiempos de soldadura con relación a las demás pruebas realizadas.

Referencias

- [1] A.A. Mateos, M.J. Castillo, G. Lombardo, et al. (2021) Puesta a punto de la técnica de soldadura por fricción agitación de puntos por proyección.
- [2] A. Mateos, M.J. Castillo, G. Lombera, et al, Análisis de las velocidades de descenso y rotación en el desempeño de la soldadura por fricción agitación por puntos con proyección, SAM-CONAMET 2022.
- [3] AWS D8.1M-2013 "Specification for Automotive Weld Quality - Resistance Spot Welding of Steel".
- [4] R. Sarkar, T. K. Pal y M. Shome. (2014) Microstructures and properties of friction stir spot welded DP590 dual phase steel sheets.
- [5] A. R. Shahrabadi, S. M. Mousavizade, H. R. Ezatpour, et al. (2018) Achieving high mechanical performance in protrusion friction stir spot welding (PFSSW) of DQSK steel compared to other techniques.
- [6] F. Zarghani, S. M. Mousavizade, H. R. Ezatpour, et al. (2017) High mechanical performance of similar Al joints produced by a novel spot friction welding technique.

EFECTO DEL CONTENIDO DE N₂ EN EL GAS DE PROTECCIÓN SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE SOLDADURAS DE ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX EMPLEANDO EL PROCESO GMAW - DP

G. González^(1,2), **S. Zappa**^(3,4) y **M. Zalazar**⁽¹⁾

- (1) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 Neuquén, Argentina
(2) CONICET-UNCo, Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina.
(3) Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Camino de Cintura y Juan XXIII Lomas de Zamora, Buenos Aires, Argentina.
(4) CONICET, Godoy Cruz 2290 Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: geradanielgonzalez@gmail.com

Tópico: T7 Soldadura y fundiciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

En este trabajo se soldaron chapas de acero inoxidable dúplex (DSS, del inglés *duplex stainless steel*) mediante el proceso GMAW doble pulsado o GMAW – DP con argón y mezclas de argón y nitrógeno como gas de protección, con el fin de evaluar el efecto del N₂ en la microestructura y propiedades mecánicas de la unión soldada. Para esto, se caracterizó la microestructura de la unión soldada por medio de microscopía óptica (OM) y las propiedades mecánicas (PM) por medio de ensayos de tracción y de dureza.

El uso de aceros inoxidables se extiende a diversas industrias y aplicaciones en las que la resistencia a la corrosión es un factor fundamental a tener en cuenta. En particular, en la industria del oil & gas, tanto el gas como el petróleo crudo pueden contener impurezas que son inherentemente corrosivas como el dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfhídrico (H₂S) y agua [1]. En estos casos, la mayoría de los aceros inoxidables austeníticos tienen un buen desempeño frente a la corrosión, aunque su costo los vuelve menos atractivos frente a otras soluciones.

Los aceros inoxidables dúplex, tienen mejor resistencia a la corrosión que los ferríticos y resistencia mecánica superior a la de los austeníticos, esta combinación atractiva de propiedades se debe a la microestructura dual y balanceada de ferrita (δ) y austenita (γ). Adicionalmente, el aumento del precio de los aceros inoxidables austeníticos ha generado que los DSS sean cada vez más utilizados en las industrias petroquímica y de gas y petróleo [2,3].

El proceso GMAW - DP se desarrolló con el fin de mejorar los procesos GMAW tradicional y el proceso GMAW pulsado [4]. El empleo de corriente pulsada ya sea con uno o dos pulsos, tiene la ventaja de retrasar el crecimiento de las dendritas ya que produce sitios de nucleación favorables y conduce a una estructura de grano más fina [5]. Además, con GMAW - DP se logran soldaduras con mayor penetración respecto del proceso convencional empleando el mismo aporte de calor, y a través de la modificación de los parámetros y frecuencia de los pulsos se puede alterar la geometría del cordón sin variar el calor aportado, esto es particularmente útil en las pasadas de raíz ya que se generan depósitos con fusión y penetración adecuada [6].

En este trabajo se soldaron chapas DSS SAF 2205 de 6,5 mm de espesor mediante el proceso GMAW – DP, como material de aporte se empleó un alambre dúplex ER 2209 de 1,2 mm de diámetro y como gas de protección se utilizó argón de alta pureza y mezclas Ar – 2%N₂, Ar – 4%N₂ y Ar – 6%N₂. Se empleó un diseño de junta en V con un ángulo de 60° espaciado de raíz de 1mm y se hicieron dos pasadas de soldadura. Las soldaduras se hicieron de forma mecanizada empleando un equipo ESAB Aristo Mig 5000i y un Railtrack ESAB FW 100 para mantener la velocidad de avance y la distancia de trabajo constante.

La caracterización microestructural de las uniones soldadas con distinto contenido de nitrógeno en el gas de protección se realizó por medio de microscopía óptica. La cuantificación de fases (ferrita y austenita) se hizo por medio de análisis de imágenes obtenidas por OM en distintos lugares del metal de soldadura (MS). Mientras que la evaluación de las propiedades mecánicas se hizo por medio de ensayos de tracción, dos barridos de dureza Vickers horizontales y un barrido vertical a través del metal de soldadura.

Las probetas metalográficas se atacaron con el reactivo Beraha's que colorea la fase ferrítica y mantiene blanca la fase austenítica. En la figura 1 se muestra una micrografía del metal de soldadura de

la muestra soldada con Argón puro, donde se pueden observar las distintas morfologías que presenta la austenita, estas son: austenita intergranular (γ_i), austenita Widmanstätten (γ_w), austenita intragranular (γ_2) y austenita secundaria (γ_2).

El contenido de austenita se midió en la zona inferior y superior de la pasada de raíz y en la segunda pasada, y se observó que, para una misma muestra, el contenido de austenita en la zona superior de la pasada de raíz es mayor que en la zona inferior, y además es mayor que en la segunda pasada, es decir, la mayor cantidad de austenita se encuentra en la zona superior de la pasada de raíz. Esto puede deberse a que en esta zona se alcanzan temperaturas suficientemente altas como para provocar que crezca la austenita preexistente y además nucleee y crezca γ_2 . Otra tendencia que se observa, aunque no se cumple en todos los casos, es que a medida que aumenta el contenido de N_2 en el gas de protección aumenta el contenido de austenita. Esto probablemente se deba a que como el N es un elemento fuertemente gammágeno, difunde en el metal de soldadura en estado líquido, evita que el N presente en el metal base (MB) difunda hacia la atmósfera y de esta manera favorece la formación de austenita.

Los resultados de los ensayos de tracción se resumen en la tabla 1, donde se observa que la tensión de rotura de las soldaduras es similar o mayor a la del metal base (770 ± 38 MPa), y además existe muy poca diferencia, cercana al 1%, entre las muestras soldadas con distintas mezclas de gases.

Los barridos de dureza horizontales, tanto de la pasada de raíz como de la segunda pasada, muestran muy poca variación en las distintas zonas de la soldadura. No se observó disminución en la dureza en la zona afectada por el calor (ZAC), a pesar del crecimiento de grano característico de esta zona. En los barridos verticales, las muestras soldadas con argón puro y con Ar – 2% N_2 presentan una caída de dureza en la zona recalentada de la pasada de raíz, mientras que las soldadas con Ar – 4% N_2 y Ar – 6% N_2 no presentaron disminución de dureza en esa zona.

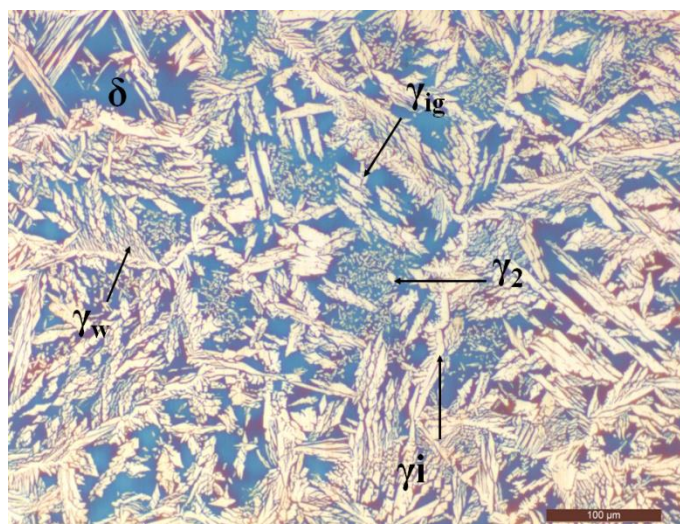


Figura 1: Micrografía del metal de soldadura en la zona inferior de la pasada de raíz. Magnificación 200X.

Probeta	Tensión última [MPa]	Elongación [%]
DSS Argón	789 ± 2	34 ± 2
DSS Ar -2 % N_2	797 ± 2	37.7 ± 2.7
DSS Ar -4 % N_2	798 ± 3	40.2 ± 3.2
DSS Ar -6 % N_2	793 ± 1	38.9 ± 3

Tabla 1: Resultados de los ensayos de tracción.

A partir del análisis de los resultados obtenidos, se puede concluir que: se logró generar soldaduras sin defectos a nivel macroscópico mediante el proceso GMAW - DP, con todos los gases de protección empleados se obtuvo un balance de fases aceptable de acuerdo a la norma API TR 938-C [7], el contenido de N_2 en el gas de protección aumenta la cantidad de austenita en el MS, el procedimiento de soldadura empleado no degradó la resistencia a la tracción de la ZAC ya que la gran mayoría de las probetas de

tracción fracturaron en el MS o MB a tensiones similares o mayores a la del MB y no se observó caída de dureza en la ZAC. Está previsto continuar el análisis por medio de microscopía SEM, difracción de Rayos X, medición cuantitativa de nitrógeno, ensayos de Charpy en la soldadura y ensayos de corrosión en la unión soldada.

Agradecimientos: A la Facultad de Ingeniería de la UNCo y al CONICET.

Referencias

- [1] Lekan Popoola, Alhaji Shehu Grema, Babagana Gutti, and Adeboli Balogun. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4:35, 08 2013.
- [2] John C. Lippold and Damian J. Kotecki. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. 2005.
- [3] Michael Pohl, Oliver Storz, and Thomas Glogowski. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials characterization*, 58(1):6571, 2007.
- [4] P Kah, R Suoranta, and J Martikainen. Advanced gas metal arc welding processes. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 67(1):655-674, 2013.
- [5] Abbas Eghlimi, Morteza Shamanian, and Keyvan Raeissi. Effect of current type on microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steel claddings produced by the gas tungsten arc welding process. *Surface and Coatings Technology*, 244:45-51, 2014.
- [6] Sebastián Zappa, Lucas Maureira, Mónica Zalazar, and Estela Surian. Efecto del arco pulsado en depósitos con consumibles de aceros inoxidables duplex avanzados. *Revista Científica de Ingeniería Industrial y Mecánica*, 4, 2019.
- [7] API TR 938-C. Use of duplex stainless steels in the oil reining industry. Third Edition, 2015.



ANÁLISIS DE LAS TÉCNICAS DE ENSAYOS UTILIZADAS EN SOLDADURAS POR PUNTOS EN FASE SÓLIDA APLICADAS AL DESEMPEÑO A FATIGA

G. Lombardo⁽¹⁾, A. Mateos*⁽¹⁾, M.J. Castillo⁽¹⁾⁽²⁾ y M.D. Chapetti.⁽³⁾

(1) Laboratorio de Ensayos de Materiales y Estructuras (LEMEJ) – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires – CIC, Junín, Argentina.

(2) DEYTEMA – Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

(3) Laboratorio de Mecánica Experimental (LABMEX), Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET, Mar del Plata, Argentina.

glombardo@comunidad.unnoba.edu.ar

Tópico: T7 Soldaduras y fundiciones. **Categoría:** C3. Trabajo de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

En el presente trabajo se realiza una revisión bibliográfica acerca del comportamiento mecánico de uniones soldadas mediante procesos de soldadura por puntos de fase sólida. El objetivo de esta revisión es conocer la metodología empleada para el análisis de uniones de la gama de soldaduras en fase sólida libres de improntas de soldadura (keyhole) con el fin de establecer una metodología para la caracterización del desempeño a fatiga de uniones PFSSW en aceros Dual Phase. Para ello se presentan metodologías utilizadas y resultados obtenidos por autores que han trabajado con uniones “free keyhole” obtenidas por variantes del proceso FSSW.

Introducción

En los últimos años, los materiales ligeros como aleaciones de aluminio y de magnesio son cada vez más utilizadas, especialmente en la industria automotriz y aeroespacial donde la disminución del peso de la estructura es sumamente importante[1]. Por otra parte, los aceros Dual Phase (DP) presentan mejor conformabilidad y desempeño al impacto con respecto a los aceros convencionales. Estos aceros están constituidos por islas de martensita contenidas en una matriz de ferrítica, y sus propiedades mecánicas son controladas por el tamaño y fracción en volumen de las mismas. Actualmente, el proceso más utilizado en la industria automotriz es la soldadura por puntos de resistencia (RSW: Resistance Spot Welding), siendo un proceso inadecuado para la unión de materiales ligeros debido a sus altos costos de operación, gran distorsión térmica y soldaduras de baja resistencia [2]–[6]. Como alternativa a éste, ha surgido la soldadura de puntos por fricción agitación (FSSW: Friction Stir Spot Welding) que es un proceso de soldadura en fase sólida, con bajo consumo de energía y capaz de producir soldaduras de grano fino y libre de defectos [7]. Sin embargo, la mayor desventaja de FSSW es la presencia de un agujero en la zona de soldadura comúnmente denominado keyhole. Por tal motivo, se han desarrollado otras variantes de unión en pos de suprimir la presencia de este tipo de improntas, entre ellas, Projection Friction Stir Spot Welding (PFSSW) y Refill Friction Stir Spot Welding (RFSSW) que presentan alta eficiencia energética, ciclo corto de soldadura y menor consumo de energía en comparación con los métodos de unión por puntos tradicionales como RSW y uniones remachadas. La mayoría de los componentes utilizados en la industria automotriz se encuentran sometidos en servicio a cargas de fatiga, por lo que, resulta esencial estudiar el comportamiento de los mismos a carga cíclicas[8]. A pesar de ello, los estudios sobre modos de falla y desempeño a fatiga de este tipo de uniones son escasos. Algunos autores han investigado los modos de falla y vida a fatiga de uniones convencionales FSSW en aleaciones de aluminio[9],[10], mientras que, se han realizado estudios acerca de la influencia de los parámetros de soldadura RFSSW en el desempeño mecánico bajo ensayos estáticos y dinámicos de las uniones[1],[8],[11],[12]. El objetivo de este trabajo es presentar una revisión bibliográfica sobre las soldaduras por puntos en fase sólida sin keyhole con el fin de establecer la metodología a utilizar para la caracterización del desempeño a fatiga de uniones PFSSW en aceros DP.

Materiales y métodos.

El desarrollo inicial de FSSW fue presentado por Mazda Motor Corporation[13],[14], siendo un proceso de soldadura en fase sólida que utiliza una herramienta giratoria con dos partes principales: el hombro que se encarga principalmente de generar calor y el pin cuya función es agitar y mezclar el material plastificado. Durante la ejecución, el pin se inserta dentro del material a soldar. Debido a esto, al retirar el pin, se produce el keyhole. Con el objetivo de suprimir esta impronta, surgen diferentes variantes del

proceso como PFSSW (Projection Friction Stir Welding) y RFSSW (Refill Friction Stir Spot Welding). En la Figura 1a) se muestra el principio de funcionamiento de RFSSW, que consta de 4 etapas: (1). La herramienta entra en contacto con las piezas solapadas produciendo un precalentamiento por fricción inicial, (2). El hombro se sumerge dentro del material base, al mismo tiempo que, el pin se retracta creando así, una cámara para el flujo de material, (3). Los componentes vuelven a su posición inicial de modo tal que el pin retraído consolida la unión sin keyhole y (4). El ciclo de soldadura termina retirando la herramienta y produciendo la unión. El proceso RFSSW puede ser utilizado en dos variantes, con sumersión de hombro o de pin^[15]. En la Figura 1b), se presenta el proceso PFSSW que utiliza una herramienta plana y una proyección que favorece la mezcla de material plastificado para producir la unión soldada^[7]. En la bibliografía analizada, se reporta, para la ejecución experimental de soldaduras FSSW, RFSSW y PFSSW el uso de chapas de aleaciones de aluminio y magnesio e incluso aceros Dual Phase^[16], de espesores entre 0,8 mm a 2 mm, con dimensiones de acuerdo a AWS D8.1M:2013^[17]. Por otra parte, para una determinada configuración geométrica de la herramienta, es común la variación de la velocidad de rotación, el tiempo de permanencia del pin dentro del material y la profundidad de penetración de modo tal de obtener el mejor desempeño mecánico de la unión ^{[1], [6], [9], [10]}. La caracterización metalográfica de este tipo de soldaduras se realiza macro y microscópicamente. Asimismo, para la caracterización estática es utilizado el ensayo de corte por tracción (Shear Tension Test) conforme a la normativa mencionada registrando carga máxima, deformación del punto de soldadura y el modo de fallo.

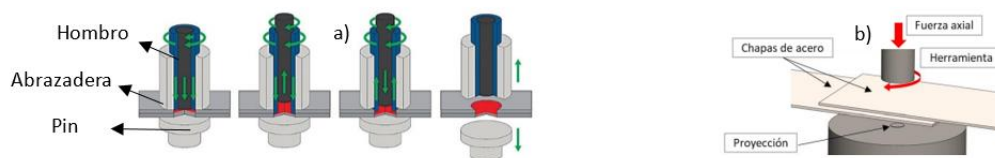


Figura 1: Esquema de los procesos RFSSW (a) y PFSSW (b).

En cuanto a la ejecución de ensayos de fatiga, predomina el empleo de ondas sinusoidal en máquinas servohidráulicas con una frecuencia de ensayo de 10 Hz y relación de carga de $R=0,1$. Luego de cada ensayo de fatiga, se realiza una caracterización macroscópica del modo de fallo, el cuál es analizado en detalle utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) en pos de examinar el crecimiento de fisuras por fatiga.

Resultados.

Tanto en las uniones FSSW como en PFSSW y RFSSW se pueden observar 4 zonas metalográficas características: (1). Zona de agitación (ZA), (2). Zona termomecánicamente afectada (ZTMA) (3). Zona afectada por el calor (ZAC) y (4). Material Base (MB). Los ensayos de corte a tracción realizados por Y. Uematsu ^[1] en una aleación de aluminio Al-Mg-Si, han demostrado que los procesos RFSSW aumentan la resistencia estática de la unión soldada mientras que, la resistencia a fatiga se ve ligeramente disminuida respecto a FSSW. Mientras que los estudios realizados por S. Venukumar ^[6] en una aleación AA 6061-T6 demuestran que la tecnología RFSSW aumenta la vida a fatiga de la unión soldada. Además, se observa que las soldaduras FSSW presentaron un modo de falla por corte en todo el rango de ensayos, mientras que, las soldaduras sin keyhole, presentaron tres modos de fallo según las cargas aplicadas. Cabe destacar la ausencia de trabajos que caractericen el desempeño a fatiga de uniones PFSSW en aceros DP presentándose la necesidad de profundizar en esta área del conocimiento.

Conclusiones.

El relevamiento bibliográfico ha permitido conocer la metodología empleada para el análisis y caracterización mecánica de soldaduras de puntos. Asimismo, se ha identificado la necesidad de continuar ampliando el campo de conocimiento sobre el desempeño a fatiga de uniones soldadas en fase sólida, debido a, por un lado, el carácter innovador de los procesos tipo FSSW y, por el otro, a su potencialidad de implementarse en la industria automotriz, siendo necesario establecer metodologías que permitan predecir el comportamiento en servicio de las soldaduras. Por otra parte, se propone avanzar en el entendimiento integral del fenómeno de fatiga mecánica de uniones soldadas por PFSSW en aceros avanzados de alta resistencia Dual Phase cuyo uso ha ganado terreno entre los fabricantes automotrices.

Referencias

- [1] Y. Uematsu, et al. Effect of re-filling probe hole on tensile failure and fatigue behavior of friction stir spot welded joints in Al–Mg–Si alloy, *International Journal of Fatigue*, 2008, vol. 30, no. 10–11, pp. 1956–1966.
- [2] R.S. Florea and K. N. Solanki. Resistance spot welding of 6061-T6 aluminum: Failure loads and deformation, *Materials & Design*, 2012, vol. 34, pp. 624–630.
- [3] E.J. Gean, “Static and fatigue behavior of spot-welded 5182-0 aluminum alloy sheet,” *Welding Journal-New York*, 1999, vol.78, 80-86.
- [4] D.R.G. Thornton, “Aluminum spot weld,” *Welding Journal-Including Welding Research Supplement*, 1996 vol. 75, no. 3, pp. 101–108.
- [5] F. Nikoosohbat et al. Microstructure and failure behavior of resistance spot welded DP980 dual phase steel, *Materials Science and Technology*, 2010, vol. 26, no. 6, pp. 738–744.
- [6] S.S. Nayak, E. Biro, and Y. Zhou, Resistance Spot Welding of Dual-phase Steels: Heat affected zone softening and tensile properties, *ASM Proceedings of the International Conference: Trends in Welding Research*, 2012.
- [7] S.M. Mousavizade and M. Pouranvari, Projection friction stir spot welding: a pathway to produce strong keyhole-free welds, *Science and Technology of Welding and Joining*, 2019, vol. 24, no. 3, pp. 256–262.
- [8] S. Venukumar, et al. Failure modes and fatigue behavior of conventional and refilled friction stir spot welds in AA 6061-T6 sheets, *International Journal of Fatigue*, 2014 vol. 61, pp. 93–100.
- [9] P. Lin, et al. Failure modes and fatigue life estimations of spot friction welds in lap-shear specimens of aluminum 6111-T4 sheets. Part 1: Welds made by a concave tool, *International Journal of Fatigue*, 2008 vol. 30, no. 1, pp. 74–89.
- [10] P. Lin, et al. Failure modes and fatigue life estimations of spot friction welds in lap-shear specimens of aluminum 6111-T4 sheets. Part 2: Welds made by a flat tool, *International Journal of Fatigue*, 2008 vol. 30, no. 1, pp. 90–105.
- [11] Z. Shen, et al. Influence of processing parameters on microstructure and mechanical performance of refill friction stir spot welded 7075-T6 aluminum alloy, *Science and Technology of Welding and Joining*, 2015 vol. 20, no. 1, pp. 48–57.
- [12] Z. Shen, et al. “Comparison of fatigue behavior in Mg/Mg similar and Mg/steel dissimilar refill friction stir spot welds,” *International Journal of Fatigue*, 2016 vol. 92, pp. 78–86.
- [13] R. Sakano, et al. Development of spot FSW robot system for automobile body members, 3rd international symposium of friction stir welding, 2001.
- [14] T. Iwashita, “Method and apparatus for joining, US Patent 6601751 B, 2003.
- [15] TWI, “Refill friction stir spot welding,” <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/refill-friction-stir-spot-welding-150>.
- [16] A. Mateos, M.J. Castillo, G. Lombera, and M. Pelayo, Análisis de las velocidades de descenso y rotación en el desempeño de la soldadura por fricción agitación por puntos con proyección, *Anales SAM CONAMET 202*, pp. 55–56.
- [17] American Welding Society, AWS - D8.1M:2013. Specification for automotive weld quality - resistance spot welding of steel.

Simulaciones





IDENTIFICACIÓN DE ZONAS DE GRAN DEFORMACIÓN EN ALABE DE MOLINOS EOLICOS POR ELEMENTOS FINITOS EN CONDICIONES DE VIENTOS DE CHUBUT

T. Monzón⁽¹⁾, P. Bejarano^{*(1,2)}

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Chubut, Avenida del Trabajo 1536, Puerto Madryn, Chubut, Argentina.

(2) Grupo de Investigación en Energías, Materiales y Sustentabilidad (GEMyS) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Chubut, Avenida del Trabajo 1536, Puerto Madryn, Chubut, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): psbejarano@frch.utn.edu.ar

Tópico: T8 Simulaciones. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

El presente estudio tiene como finalidad evaluar, en un modelo 3D de un álabe de un molino eólico, las deformaciones debido a las condiciones de viento de la región de Chubut. Para ello se construyó un diseño considerando la naturaleza de los diferentes materiales que componen un aspa y se consideraron datos históricos de vientos en la región. Los resultados obtenidos permiten evaluar las zonas más sensibles de estos componentes y de esta forma considerar estudios preventivos o el uso del monitoreo estructural en tiempo real. La definición precisa de las zonas de mayor sensibilidad optimizará tareas de mantenimiento.

La instalación de granjas eólicas es una necesidad y realidad para diversificar la obtención de energía eléctrica. Sumado a esto y aprovechando la consistencia de los vientos, existen zonas en Argentina que las hacen propicias para este tipo de tecnologías. Un aspecto importante al momento de considerar un proyecto de esta magnitud es la gestión de las tareas de mantenimiento. Para ello se despliegan grandes recursos con el fin de maximizar la vida útil, así como el desempeño de los molinos eólicos.

Actualmente, existen métodos tradicionales en los cuales se debe hacer observaciones *in-situ* así como la consecuente detención de los molinos. Esto implica que no hay producción de energía y por lo tanto se traduce en una pérdida económica. Un enfoque que fue tomando fuerza últimamente es el monitoreo de la salud estructural (*structural health monitoring, SHM* en inglés), que consiste en hacer un seguimiento en tiempo real de las deformaciones y/o tensiones generadas [1]. Con esta información, la toma de decisión para planificar una operación de mantenimiento resulta de mucho mayor provecho y eficiente.

En el presente trabajo, se consideró un modelo existente de álabe eólico sobre el cual se realizaron diferentes estudios con el objetivo de detectar las zonas de mayor deformación o desplazamiento frente a condiciones en las cuales opera teniendo en cuenta la intensidad de los vientos en la región de Chubut [2].

En una primera instancia, se trabajó sobre el mallado, así como la sensibilidad de los tamaños de los elementos en los valores de tensión y deformación observada para cargas estáticas. También se establecieron criterios de propiedades de materiales (ver Tabla 1), teniendo en cuenta que para la construcción de un álabe se emplean materiales compuestos de fibra de vidrio, así como otros que tienen diferentes funcionalidades en el momento de operar.

Propiedad	Valor	Unidades
Módulo de Young	133	GPa
Coefficiente de Poisson	0,39	(adimensional)
Módulo Cortante	53000	MPa
Densidad	1,430	g/cm ³
Límite de elasticidad	300	MPa
Resistencia a la tracción	577	MPa

Tabla 1: Propiedades mecánicas equivalentes a un compuesto de fibra de vidrio como material simulado.

En una segunda instancia, utilizando la Ecuación 1 (donde \vec{v} es la velocidad absoluta del fluido, \vec{w} es la velocidad relativa del viento al álabe y \vec{u} es la velocidad del punto de la pala considerada). Se integró al modelo geométrico una carga mecánica externa que simuló el viento promedio [3].

$$\vec{v} = \vec{w} + \vec{u} \quad (1)$$

Los resultados obtenidos por el método de elementos finitos proporcionan las zonas de mayor esfuerzo en un álabe. De acuerdo con lo mostrado en la Figura 1, que muestra los desplazamientos en mm observados, así como el vector de carga mecánica (flechas amarillas), mientras que la Figura 2 muestra generalidades geométricas del sólido.

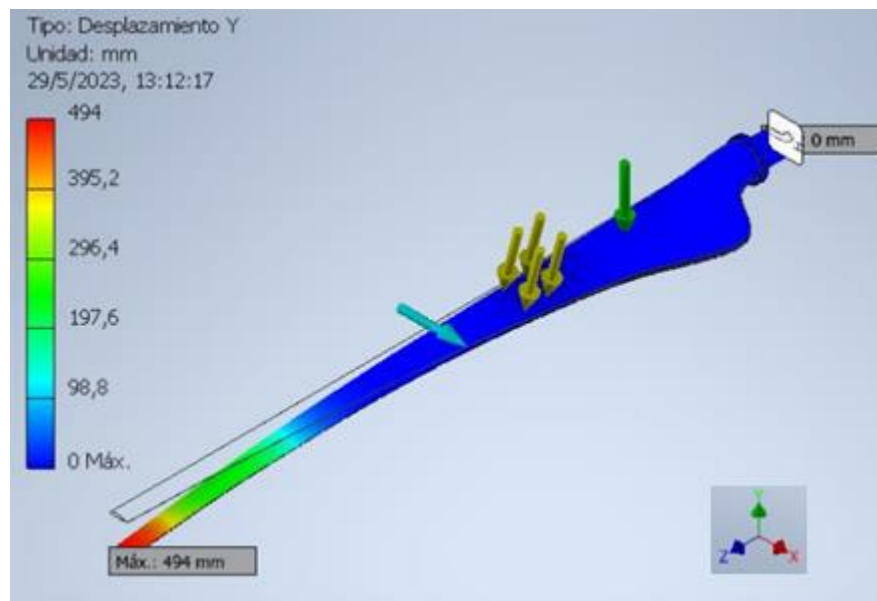


Figura 1: Desplazamiento en la dirección Y bajo una carga estática representada por las flechas amarillas.

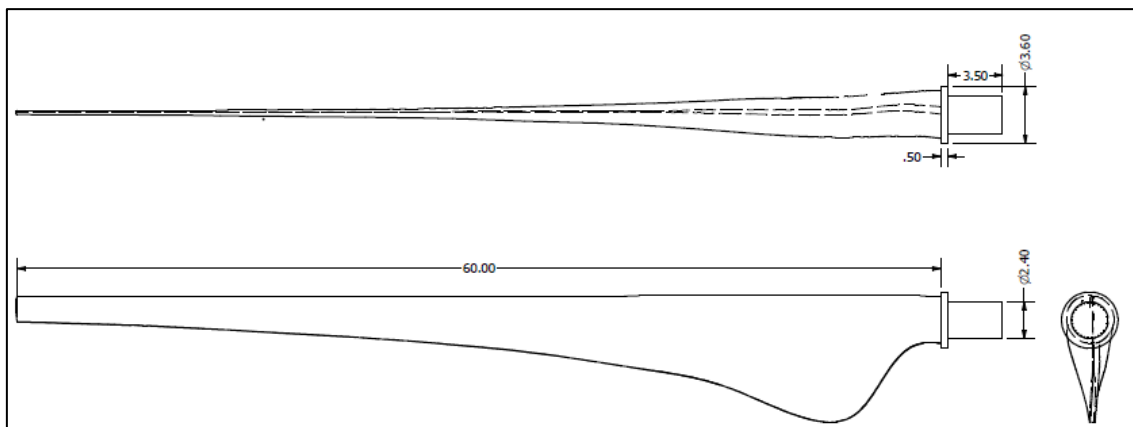


Figura 2: Geometría del álabe simulado con dimensiones en metros, reproduciendo una pieza real.

Se pueden observar que las áreas extremas del álabe son las zonas en las cuales deberían ser posicionados los sensores que monitoreen el comportamiento mecánico. Inclusive, mediante la simulación se pueden determinar las direcciones de mayor deformación, de esta forma es posible optimizar el uso de estos dispositivos y generar un ahorro al momento de considerar la utilización de las técnicas de SHM al utilizar una cantidad limitada de sensores.

También se realizaron simulaciones en condiciones extremas de viento, aun cuando los molinos tienen mecanismos para detenerse esto no evita que los álabes estén sometidos a cargas mecánicas. Como

trabajo futuro, el modelo será optimizado, teniendo en cuenta los diferentes materiales y como las interfases entre ellos pueden ser (o no) sitios críticos en lo que se refiere a deformaciones.

Referencias

- [1] N. J. Méndez Montes, Propuesta de optimización del mantenimiento de aerogeneradores usando tecnología basada en monitoreo de la salud estructural (Structural Health Monitorig, SHM), 2018, Universidad Don Bosco (Tesis de Maestría)
- [2] <https://es.weatherspark.com/y/27871/Clima-promedio-en-Puerto-Madryn-Argentina-durante-todo-el-a%C3%B1o>, disponible al 31 de mayo de 2023 (Información en internet).
- [3] J.F. Manwell, J. G. Macgowan, A. L. Rogers, Wind energy explained. Theory, design, and application, 2009, John Wiley and Sons, Inc. (Libro).

MODELADO DE PARÁMETROS Y CINÉTICAS DE CARGA-DESCARGA EN CELDAS DE ION LITIO

S. Bortulé^(1,2,3), **S. Gómez**⁽³⁾, **J.J. Acosta**⁽³⁾, **R. Weht**^(1,2), **V. Vildosola**⁽²⁾, **F.D. Saccone**⁽³⁾

(1) Instituto J.A. Sabato, Universidad Nacional de San Martín, Gral. Paz 1499, Villa Maipú, 1650, San Martín, Argentina.

(2) Departamento Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), 1650, San Martín, Argentina.

(3) YPF Tecnología S. A., Av. del Petróleo Argentino s/n e/ 129 y 143, Berisso, B 1923, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): msbortule@estudiantes.unsam.edu.ar

Tópico: T8 Simulaciones. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

En este trabajo se presenta la simulación de una curva de descarga de una celda de ion litio con electrodos de grafito y LiFePO₄ y una solución de LiPF₆ como electrolito. La misma fue validada con una curva de bibliografía. Para el modelo, se implementó el modelo DFN mediante la herramienta PyBaMM. El mismo es alimentado con parámetros de la celda caracterizados experimentalmente mediante las técnicas de FIB-SEM y espectroscopia de impedancia electroquímica o EIS.

Las celdas de ion-litio se componen de dos electrodos, positivo y negativo, una membrana separadora y un electrolito. Los electrodos, a su vez, están conformados por materiales activos porosos que intercalan iones de litio en su estructura cristalina. Los iones migran desde un electrodo al otro por medio del electrolito y a través del separador dando lugar al mecanismo conocido como “rocking chair”. Este mecanismo permite almacenar y extraer energía electroquímica de la celda al entregar o sustraer corriente de la misma.

El grafito es el material más empleado como electrodo negativo debido a su bajo costo, abundancia y alta capacidad específica. Por otro lado, el LiFePO₄ (LFP) es un material activo comúnmente utilizado en el electrodo positivo gracias a su baja toxicidad, buena ciclabilidad y altas capacidad específica y tasa de carga y descarga, convirtiéndolo en un material prometedor en diversas aplicaciones como el almacenamiento estacionario de energías renovables y la electromovilidad.

El objetivo principal de este trabajo es simular una curva de descarga a corriente constante de una celda de grafito-LFP dispuesta en una configuración tipo “Swagelok” que emplea una solución 1M de LiPF₆ como electrolito y un separador de fibra de vidrio [2]. En segundo lugar, se busca validar el modelo al contrastarlo con una curva experimental y, finalmente, emplearlo en la optimización de una celda real.



Figura 1: Preparación de electrodos de grafito

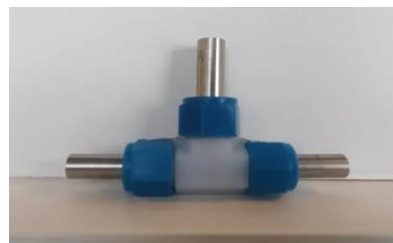


Figura 2: Celda "Swagelok" T para mediciones de EIS y curva de descarga

Los trabajos experimentales realizados incluyen la preparación de electrodos de grafito y LFP (Figura 1) que consiste en pesar los materiales activos, solvente y plastificante que luego son agitados mecánicamente para formar una dispersión homogénea. Se vierte y extiende la dispersión sobre un colector de Cu fijado por succión en un “Doctor Blade” para luego volatilizar el solvente entregando calor. Finalmente se cortan los electrodos y se procede a realizar el ensamblado de diversas celdas “Swagelok” (Figura 2) en caja de guantes, debido a la alta reactividad del electrolito, para la medición de la curva de descarga a simular, así como para la caracterización de los materiales que permite cuantificar los parámetros que alimentan el modelo.

Las técnicas de caracterización empleadas incluyen SEM-FIB (Scanning Electron Microscopy – Focused Ion Beam) para la determinación de tamaños de partículas, porosidades y fracciones de material activo

del cátodo. También se presentan mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en las cuales se aplica a la celda un potencial oscilante de frecuencia variable y se mide su respuesta en corriente, permitiendo determinar coeficientes de difusión de Li en cada uno de los materiales activos. La herramienta utilizada para formular el modelo es PyBaMM (Python Battery Mathematical Modeling) [3], una librería de Python open-source que permite implementar y resolver tanto las ecuaciones de transporte de carga que ocurre en el electrolito, la transferencia de carga en la interfaz líquido-sólido, como también la difusión de iones Li^+ en las partículas de los materiales activos, en función de los parámetros físicos, electroquímicos y de transporte de una celda real [2].

El modelo empleado es el Doyle-Fuller-Neumann (DFN) donde se modelan separador y electrodos porosos [3]. Estos últimos además compuestos de partículas esféricas dentro de las cuales difunden los iones Li^+ que se encuentran disueltos en el electrolito alojado en los poros de los materiales activos. A continuación, se presenta una curva simulada del voltaje entre terminales de la celda, en función del tiempo de descarga considerando distribuciones de tamaño de partícula para ambos electrodos y los parámetros caracterizados (Figura 3). Aunque aún no se han determinado experimentalmente todos los parámetros input, la curva se aproxima a lo esperado para este tipo de celdas.

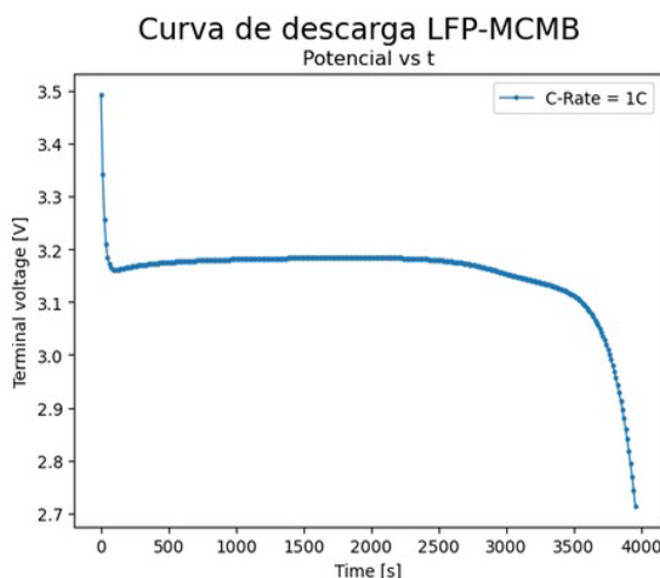


Figura 3: Curva preliminar de descarga de una celda de grafito-LFP.

Agradecimientos: A Joaquin Torres por el soporte técnico y su trabajo que me permitió poder emplear los clusters de cálculo de CNEA y a Jorge Thomas por su excelente predisposición para responder las incontables consultas técnicas que fueron surgiendo a lo largo de la realización de este trabajo.

Referencias:

[1] Prada, E., Di Domenico, D., Creff, Y., Bernard, J., Sauvant-Moynot, V., & Huet, F. (2012). Simplified electrochemical and thermal model of LiFePO_4 -graphite Li-ion batteries for fast charge applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(9), A1508.

[2] Chen, C. H., Planella, F. B., O’regan, K., Gastol, D., Widanage, W. D., & Kendrick, E. (2020). Development of experimental techniques for parameterization of multi-scale lithium-ion battery models. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(8), 080534.

[3] Sulzer, V., Marquis, S. G., Timms, R., Robinson, M., & Chapman, S. J. (2021). Python battery mathematical modelling (PyBaMM). *Journal of Open Research Software*, 9(1).



CALIBRACIÓN Y ANÁLISIS DE LA SENSIBILIDAD DE PARÁMETROS EN UNA SIMULACIÓN DE DINÁMICA MOLECULAR PARA UNA ALEACIÓN DE Ni-Al

F. Arriaga^{*(1,2)}, **O. Fornaro**^(1,3), y **F. Lanzini**^(1,2)

(1) Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Universidad Nacional Del Centro de La Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina.

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

(3) CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina.

*Correo Electrónico: farriaga@ifimat.exa.unicen.edu.ar

Tópico: T8 Simulaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular (DM) para una aleación de Al-69 at.% Ni con propiedades de memoria de forma. Se estudió la sensibilidad de las temperaturas de transformación a martensita (M_s) y retransformación a austenita (A_s) ante variaciones de parámetros de la simulación. En particular el parámetro que se estudió fue la velocidad en la rampa de temperatura (dT/dt) configurada para el termostato. El análisis de los resultados permitió la selección de parámetros óptimos para el estudio de las propiedades de la familia de aleaciones Ni-Al en trabajos futuros.

Las aleaciones con memoria de forma (SMA por sus siglas en inglés) son materiales cuyo interés se ha acrecentado en los últimos años por sus propiedades mecánicas y tipos de respuesta ante estímulos térmicos. Dichas propiedades se deben a la presencia de una transformación del tipo sólido-sólido no difusiva entre sus fases de baja y alta temperatura (martensita y austenita respectivamente), conocida como transformación martensítica. Una de sus características es el “efecto de memoria de forma” por el cual una aleación, luego de ser deformada, puede recuperar su forma macroscópica original por medio de tratamientos térmicos adecuados. La transformación martensítica está íntimamente relacionada con el movimiento colectivo a nivel atómico, por lo cual el estudio de esta transformación por medio de simulaciones de Dinámica Molecular (DM) ayuda a comprender la naturaleza de este fenómeno. Por medio de estas simulaciones ha sido posible reproducir el efecto de memoria de forma en aleaciones de Ni-Al, lo mismo que estudiar la relación entre la temperatura de transformación martensítica y la tensión aplicada [1,2].

En este trabajo se hizo uso del software LAMMPS [3], diseñado para realizar simulaciones de DM entre otras. Se simuló un monocristal de Al-69 at. % Ni con un potencial de interacción tabulado mediante el Embedded Atom Method (EAM) [4], calculado por Mishin y col. [5]. El principal objetivo de este trabajo fue estudiar la sensibilidad de las temperaturas de transformación al variar la velocidad de calentamiento/enfriamiento dT/dt entre las simulaciones. A partir de estos análisis, se definieron valores apropiados para el estudio de tratamientos termo-mecánicos en la familia de aleaciones Ni-Al. Las rampas de temperaturas se realizaron entre 10 K y 950 K, y las distintas tasas de calentamiento/enfriamiento variaron entre 0,5 K/ps y 15,0 K/ps usando una cantidad fija de 2100 átomos.

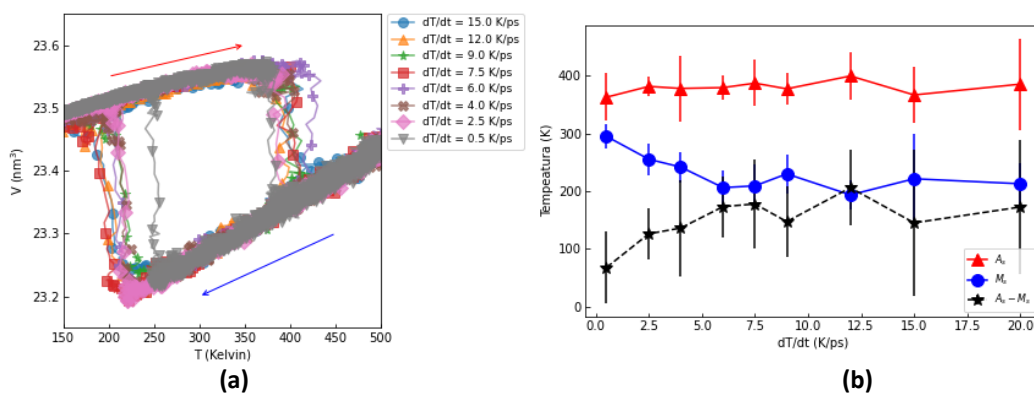


Figura 1: (a) Volumen de la caja de simulación durante el calentamiento y enfriamiento a distintas tasas de calentamiento/enfriamiento, dT/dt , constantes. La flecha roja indica el sentido del calentamiento (hacia la derecha), y la flecha azul el sentido del enfriamiento (hacia la izquierda). (b) Temperaturas de inicio de la transformación de: austenita a martensita, M_s , (estrellas rojas) y de martensita a austenita, A_s , (círculos azules); para distintas tasas de calentamiento/enfriamiento, dT/dt . También se observa la histéresis de la transformación para cada dT/dt (triángulos negros).

Los resultados obtenidos para las simulaciones se pueden observar en la **Fig. 1**. Las temperaturas de transformación a martensita y retransformación a austenita se obtuvieron de analizar el cambio de volumen asociado a dicha transformación. Este cambio de volumen se puede ver graficado en la **Fig. 1 (a)**, siendo el salto durante el calentamiento (flecha roja) la A_s y el salto durante el enfriamiento (flecha azul) la M_s . Los valores obtenidos para M_s y A_s para cada valor de dT/dt se graficaron en la **Fig. 1 (b)** junto con la diferencia $A_s - M_s$ dada por la histéresis en la transformación. Se observa que el valor de A_s se mantiene constante dentro del error para las distintas dT/dt simuladas. No sucede lo mismo con M_s que disminuye inicialmente para luego mantener un valor casi constante a velocidades mayores. Esto se ve reflejado también en la diferencia entre ambas temperaturas, que es constante para velocidades mayores a 6,0 K/ps, para velocidades menores disminuye a medida que dT/dt se aproxima a 0,5 K/ps.

En este trabajo se pudo observar la influencia de la tasa de calentamiento/enfriamiento en las temperaturas de transformación asociadas a la transformación martensítica. Estos datos nos permitieron establecer un criterio para seleccionar parámetros apropiados para estudiar el comportamiento de las aleaciones de la familia Ni-Al optimizando el tiempo de cálculo y asegurando la repetitividad de resultados.

Agradecimientos: F. Arriaga agradece al CONICET por el financiamiento de su beca Doctoral.

Referencias

- [1] Uehara, T., Tamai, T. y Ohno, N. Molecular dynamics simulations of shape-memory behavior based on martensite transformation and shear deformation. *JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering*, 2006. 49(3): p. 300-306.
- [2] Pun, G. P. y Mishin, Y. Molecular dynamics simulation of the martensitic phase transformation in NiAl alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010. 22(39): p. 395403.
- [3] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 1995. 117(1): pp. 1-19.
- [4] Daw, M. S., Foiles, S. M., y Baskes, M. I. (1993). The embedded-atom method: a review of theory and applications. *Materials Science Reports*, 9(7-8), 251-310.
- [5] G.P. Purja Pun, y Y. Mishin (2009), "Development of an interatomic potential for the Ni-Al system", *Philosophical Magazine*, 89(34-36), 3245-3267.

SIMULACIÓN DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA EN ALEACIÓN MEMORIA DE FORMA

Juan Cassinerio⁽¹⁾, Cesar E. Sobrero⁽¹⁾

(1) Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario – CONICET, Bv. 27 de febrero 210 bis, 2000 Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): cassinerio@ifir-conicet.gov.ar

Tópico: T8 Simulaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

En el presente estudio se evaluó la evolución de las texturas cristalográficas en aleaciones con memoria de forma sometidas a diferentes deformaciones mecánicas, utilizando el algoritmo VPSC. Se estudio una aleación superelástica de FeNiCoAlTiB y el proceso de conformado de la misma mediante laminación en frío con el objetivo de analizar las diferentes texturas del material y su influencia en las propiedades de memoria de forma

Este trabajo tiene como objetivo analizar la evolución de las texturas cristalográficas de la aleación policristalina FeNiCoAlTiB que pertenece a las denominadas aleaciones con memoria de forma (SMA). La textura cristalina es una variable clave para el desempeño mecánico de estas aleaciones y su evolución se analizó mediante el uso del algoritmo VPSC (Viscoplastic Self Consistent). La aleación presenta propiedades superelásticas y de memoria de forma debido a la transformación martensítica que ocurre durante la aplicación de tensión o cambios de temperatura, ambas propiedades están fuertemente influenciadas por la textura, la cual puede ser modificada mediante procesos de deformación y recristalización. El modelo VPSC utiliza una descripción de la microestructura del material y simula la curva de deformación deseada y la textura cristalina final post deformación. En este trabajo se aplicará el modelo VPSC para predecir la evolución de la textura cristalina en la aleación FeNiCoAlTiB durante procesos de deformación plástica de laminación.

Una aleación de $\text{Fe}_{41}\text{Ni}_{28}\text{Co}_{17}\text{Al}_{11.5}\text{Ti}_{2.5}\text{B}$ (at.%) fue estudiada en este trabajo. Partiendo de un lingote se extrajeron unas series de muestras, las cuales se trataron térmicamente en un proceso de homogeneizado a 1150°C por 5.5 hs y luego templadas en agua a 5°C , para retener fase austenita. De la misma se extrajeron muestras para ensayos de tensión, compresión y otras para caracterizar la condición inicial microestructural del material. En la Fig. 1 se muestran las curvas de tensión y compresión experimentales. La curva de tensión se utilizará para entrenar el algoritmo y ajustar las constantes de endurecimiento propias del proceso de deformación. Luego de obtener dichas constantes se empleará el algoritmo para simular el proceso de compresión y de esa manera validar la capacidad del algoritmo.

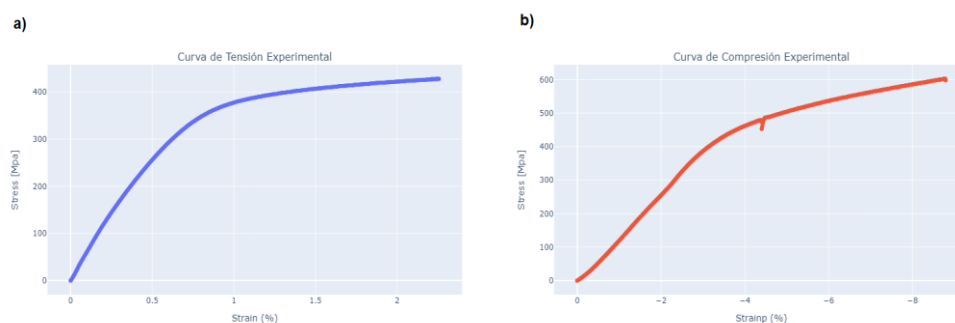


Figura 1: a) Curva de tracción experimental y b) Curva de compresión experimental.

Una vez validado el algoritmo, el mismo podrá ser empleado para simular procesos de laminación. Del algoritmo no solo se obtendrá la curva de laminación simulada sino también la textura resultante. En la Fig. 2 pueden verse 3 figuras de polo que fueron medidas mediante difracción de rayos X, correspondientes a la fase austenítica (FCC) de muestras laminadas en frío con un 92 % de deformación

sin tratamientos térmicos intermedios. Comparando dicha medición con la textura simulada se podrá evaluar la aplicación del algoritmo VPSC para simular dichas texturas.

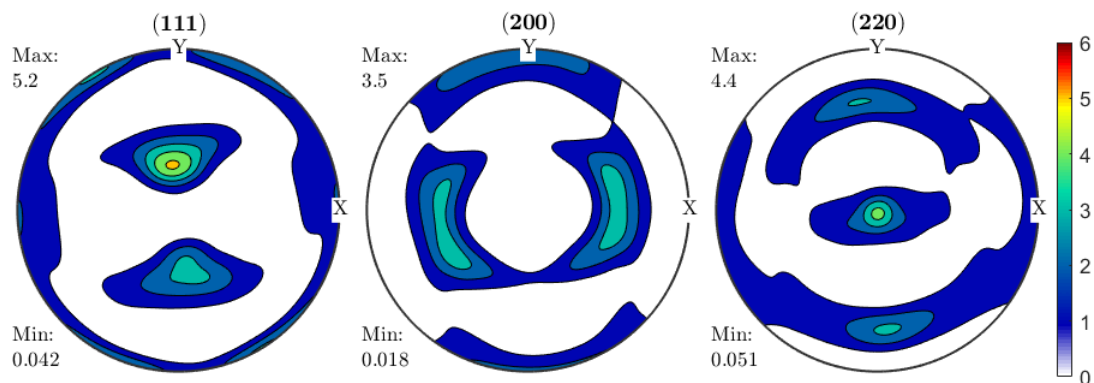


Figura 2: Grafica de secciones de ODF de la textura cristalina experimental

Los resultados obtenidos permitirán determinar la utilidad del algoritmo VPSC para simular la evolución de la textura cristalina en este tipo de aleaciones, lo que podría tener importantes aplicaciones en la industria para el diseño y desarrollo de materiales con mejores propiedades superelástica.

Referencias

- [1] C. E. Sobrero, C. Lauhoff, T. Wegener, T. Niendorf, P. Krooß, On the Impact of Texture and Grain size on the Pseudoelastic properties of Polycrystalline Fe-Ni-Co-Al-Ti Alloy, Shape Memory and Superelasticity, Vol 6 (2020), pag. 191-201.
- [2] H.-R. Wenk, C. N. Tome, Modeling dynamic recrystallization of olivine aggregates deformed in simple shear, Journal of Geophysical Research Vol. 104 (1999), pag 25,513-25,527.
- [3] Robert E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles 4th Edition, 2009, CENCAGE Learning.

MODELO DE PRIMEROS VECINOS PARA PREDECIR ESPECTROS DE RMN DE ${}^7\text{Li}$ EN ÁNODOS DE SILICIO

F. Fernandez^{*(1)}, J. Brizuela⁽¹⁾, M. Otero⁽¹⁾, B. Oviedo⁽²⁾, D. Barraco⁽¹⁾, A. Paz⁽²⁾ y E. Leiva⁽²⁾

(1) Laboratorio de Energías Sustentables, Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación – Universidad Nacional de Córdoba, IFEG-CONICET, Av. Medina Allende s/n, Córdoba, Argentina

(2) Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Córdoba, INFIQC – CONICET, Av. Medina Allende y Haya de la Torre, Córdoba, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): francisco.fernandez@mi.unc.edu.ar

Tópico: T8 Simulaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Los ánodos de Silicio presentan una gran capacidad para ser utilizados en baterías de Litio de próxima generación. El principal obstáculo para aprovechar dicha capacidad es la dificultad que existe en relacionar las observaciones experimentales con las configuraciones atómicas de las estructuras amorfas. En este trabajo se obtuvieron estructuras atomísticas confiables usando un modelo de simulación recientemente desarrollado. Además, se propuso un modelo de primeros vecinos para predecir con éxito el corrimiento químico del ${}^7\text{Li}$ en aleaciones cristalinas y amorfas.

Las baterías de ion-litio de próxima generación son la opción más prometedora para responder a la intermitencia de las energías renovables y para ser utilizadas en vehículos eléctricos. Para lograrlo requieren algunas mejoras como, por ejemplo, aumentar su capacidad. El silicio se presenta como el mejor candidato anódico debido a su capacidad teórica (3579 mAhg^{-1}) 10 veces mayor que los ánodos actuales de grafito. Además, es un material barato, abundante y amigable con el medio ambiente. Sin embargo, presenta una expansión volumétrica del orden del 300% que conlleva asociada degradaciones estructurales y una pérdida de la capacidad en los sucesivos ciclos de carga/descarga [1]. Durante estos ciclos, se forman aleaciones amorfas de LiSi. La transición de fase cristalina a amorfa es el principal obstáculo para mejorar su rendimiento electroquímico, ya que dificulta relacionar las observaciones experimentales con las estructuras atómicas. Tener conocimiento de estas estructuras amorfas permite diseñar estrategias que mitiguen sus limitaciones y mejoren su rendimiento [2].

En este trabajo, se utilizó un potencial de DFTB previamente parametrizado para Li-Si [3] que mostró una precisión remarcable (similar a DFT) a la hora de predecir la energía de formación de estructuras cristalinas y amorfas. Además, un templado simulado de Si cristalino (c-Si) con dicha parametrización resultó en una estructura amorfa (a-Si) con una RDF (función de distribución radial de pares) en perfecta concordancia con resultados experimentales. Para obtener las estructuras utilizadas en este trabajo, se comenzó con una estructura a-Si de 64 átomos [3] y se empleó el siguiente protocolo de litiación: (i) Se inserta un átomo de Li en el centro de la esfera vacía más grande en la estructura y se expande el volumen y las coordenadas por el factor observado experimentalmente; (ii) Se realiza una dinámica molecular NPT durante 10ps; estos dos pasos se repitieron lo necesario para alcanzar la mayor litiación posible ($\text{Li}_{3.75}\text{Si}$), que equivale a 240 átomos de Li en la estructura de 64 Si.

La técnica de medición de RMN (resonancia magnética nuclear) permite inferir la estructura local debido a la dependencia de la propiedad medida con la estructura local. El corrimiento de los picos en un espectro RMN depende del apantallamiento electromagnético causado por el entorno local de los núcleos, en este caso átomos de ${}^7\text{Li}$. El espectro total es una suma de las contribuciones a la señal de cada núcleo en la muestra. En un trabajo anterior, Key *et al.* [4] prepararon diferentes estructuras de LiSi a las que les midieron el corrimiento químico del ${}^7\text{Li}$. En dichos espectros le asignaron un corrimiento de 18 ppm a los átomos de Li cercanos a átomos enlazados de Si y de 6 ppm a átomos aislados de Si. Con este argumento no está claro cómo interpretar la ocurrencia de picos intermedios a estos valores extremos, que de hecho son observados en las mediciones de RMN. Para interpretar mejor estos espectros, se propuso un modelo de primeros vecinos basado en los datos experimentales y en el argumento de Key *et al.* [4]. La posición del pico de cada átomo de Li viene dada por el promedio de las contribuciones de todos sus primeros vecinos de Si de la siguiente manera:

$$\delta_{Li} = \frac{1}{N_{Si}} \sum_{Si \in NN} \delta_{Key} \quad (1)$$

donde δ_{Li} es la contribución al corrimiento químico total del átomo de Li, la suma se realiza sobre todos los primeros vecinos (NN) de Si (N_{Si}) y δ_{Key} es el corrimiento químico propuesto por Key *et al.* [4] (18 ppm o 6 ppm, dependiendo el tipo de Si). Luego, el corrimiento químico de una estructura tiene una intensidad (I) que resulta de sumar picos Voigt (V) sobre todos los átomos de Li en la estructura (S):

$$I = \sum_{Li \in S} V(ppm, \delta_{Li}, \sigma, \gamma) \quad (2)$$

donde ppm es el corrimiento químico, σ y γ son la desviación estándar y el ancho medio a la altura media de las componentes gaussianas y lorentzianas, respectivamente. Por último, se realizó un promedio sobre la trayectoria de dinámicas moleculares.

En la Figura 1 (a) se muestran los espectros para las estructuras cristalinas. Las configuraciones atómicas se obtuvieron del Materials Project [5] y los anchos de los picos se ajustaron a la precisión de los experimentos de Key *et al.* [4] una vez que se determinaron los centros de los mismos por el modelo de las ecuaciones (1) y (2). Los espectros se reprodujeron con gran precisión para todas las aleaciones.

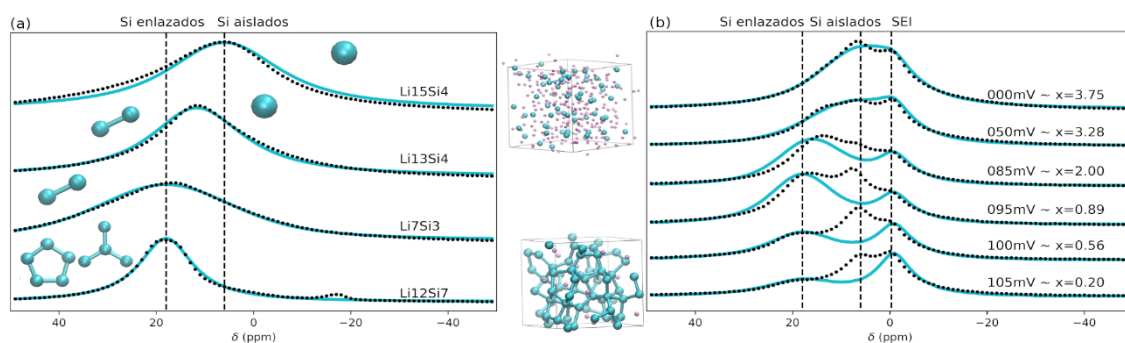


Figura 1: Corrimiento químico de ${}^7\text{Li}$ en: (a) aleaciones cristalinas y (b) estructuras amorfas. Para ambos gráficos los puntos negros se corresponden con las mediciones de Key *et al.* [4] y las líneas cian con el modelo de primeros vecinos. Las líneas verticales indican las contribuciones de la SEI y de los Si aislados y enlazados. Los átomos de Si y Li están en cian y en rosa, respectivamente, para las estructuras amorfas de menor y mayor litación.

Para el caso de las estructuras amorfas, se consideraron aquellas obtenidas en la litación propuesta que tienen valores de x en Li_xSi que se relacionan con los voltajes utilizados en las mediciones de Key *et al.* [4]. Para facilitar la comparación con el modelo, se agregó un pico a $-0,3$ ppm que se corresponde con la contribución de la SEI. En la Figura 1 (b) se observa una excelente concordancia entre los resultados experimentales y computacionales. El modelo es capaz de reproducir el corrimiento del pico de 18 ppm a concentraciones bajas de Li a 6 ppm para concentraciones altas. Al principio de la litación, las configuraciones contienen Si enlazados. Luego hay una coexistencia entre átomos de Si enlazados y aislados. Por último, existe una predominancia de los Si aislados sobre los enlazados. Hay una mejor concordancia a concentraciones altas de Li ya que a concentraciones bajas los experimentos muestran una contribución extra a 6 ppm que se atribuye a Si aislados debido a una litación inhomogénea [4] que no es tenida en cuenta en las simulaciones en equilibrio termodinámico realizadas aquí.

Se utilizó un potencial de DFTB recientemente desarrollado para generar estructuras amorfas de LiSi , en el rango experimental usual. Se propuso un modelo de primeros vecinos para predecir el corrimiento químico del ${}^7\text{Li}$ basado en datos experimentales. Al analizar con este modelo las estructuras cristalinas y amorfas se encontró una gran concordancia entre los espectros experimentales y los predichos.

Agradecimientos: Este trabajo utilizó recursos computacionales del CCAD-UNC, que forma parte del SNCAD-MinCyT, Argentina. FF y JB agradecen a CONICET por sus becas doctorales. Agradecemos apoyo financiero de CONICET (28720210100623CO, 28720210101190CO, 1220200101189CO, PUE/2017), FONCyT (2020-SERIEA-02139, 2020-SERIEA-03689) y SECyT de la Universidad Nacional de Córdoba.

Referencias

- [1] Obrovac, M. N., & Christensen, L. (2004). Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochemical and solid-state letters*, 7(5), A93.
- [2] Liu, D., Shadike, Z., Lin, R., Qian, K., Li, H., Li, K., ... & Li, B. (2019). Review of recent development of in situ/operando characterization techniques for lithium battery research. *Advanced Materials*, 31(28), 1806620.
- [3] Oviedo, M. B., Fernandez, F., Otero, M., Leiva, E. P., & Paz, S. A. (2023). Density Functional Tight-Binding Model for Lithium–Silicon Alloys. *The Journal of Physical Chemistry A*, 127(11), 2637-2645.
- [4] Key, B., Bhattacharyya, R., Morcrette, M., Seznec, V., Tarascon, J. M., & Grey, C. P. (2009). Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 131(26), 9239-9249.
- [5] Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., ... & Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, 1(1), 011002.



SIMULACIÓN DE PASTILLAS DE UO₂ DOPADAS CON CR₂O₃ PARA COMBUSTIBLES NUCLEARES DE TECNOLOGÍA AVANZADA

M. E. Loza Peralta^{*(1,2)}, **M. R. Lemes Lapasta**⁽¹⁾, **A. Soba**^(1,3)

(1) Sección Códigos y Modelos, Gerencia Combustible Nuclear, GACCN, CNEA, Buenos Aires, Argentina.

(2) Instituto de Tecnología Prof. J. A. Sabato, UNSAM-CNEA, Buenos Aires, Argentina.

(3) CONICET, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): loza@cnea.gov.ar

Tópico: T8 Simulaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Con el fin de simular el comportamiento en operación de pastillas de dióxido de uranio dopadas con óxido de cromo para combustibles nucleares de tecnología avanzada, se presentan los avances en el modelado de las propiedades de dichos materiales. Para validar las simulaciones se contrastan con los experimentos realizados en el reactor Halden de la serie IFA provistos por el proyecto de la OIEA denominado ATF-TS.

Durante las últimas décadas, la industria nuclear ha estado trabajando en el desarrollo de nuevos reactores nucleares que sean más eficientes y seguros. Estos reactores de la Generación IV requieren materiales innovadores que puedan mantener la integridad de los elementos combustibles durante un evento de accidente, lo que les daría más tiempo a los sistemas de seguridad para activarse y prevenir accidentes graves en el núcleo del reactor. Estos nuevos materiales se conocen como combustibles tolerantes a accidentes (ATF, por sus siglas en inglés), y han dado lugar a un nuevo concepto de combustibles de tecnología avanzada [1].

A nivel internacional, se están llevando a cabo esfuerzos para desarrollar herramientas de simulación de *performance* de combustibles que contengan estos materiales. Uno de estos proyectos es el ATF-TS (Testing and Simulation for Advanced Technology and Accident Tolerant Fuels) [2] del Organismo Internacional de Energía Atómica, que surgió de la fusión de dos proyectos anteriores: FUMAC y ACTOF. El proyecto ATF-TS busca comprender y abordar diferentes factores que afectan el diseño, la fabricación y el comportamiento del combustible en operación, así como los materiales nucleares innovadores utilizados en reactores de potencia, con el fin de aumentar la disponibilidad tecnológica de materiales candidatos a ATF.

Desde la Sección Códigos y Modelos, se está trabajando en la adaptación del código DIONISIO 3.0 [3], que simula el comportamiento de barras combustibles, para incluir nuevas librerías de materiales ATF tanto para pastillas como para vainas. Dentro de los materiales explorados para pastilla se encuentran los de óxidos mixtos de Torio [4] y de UO₂ dopado con Cr₂O₃ que se presenta en este trabajo.

La adición de Cr₂O₃ al UO₂ del orden de 1000 ppm genera un aumento del tamaño de grano que mejora la performance del combustible de dos maneras principales: reduciendo la interacción pastilla-vaina debido a la disminución de la resistencia mecánica, y aumentando la retención de gases de fisión. Para el segundo caso, el aumento del tamaño de grano se traduce en un aumento del camino que debe realizar el gas de fisión para llegar al borde de grano y ser posteriormente liberado al volumen libre de la barra combustible. Este fenómeno compite con el aumento en la difusividad de dichos gases debido al dopado.

En este trabajo, se estudia la contribución de los mecanismos mencionados acerca de los gases de fisión provocados por el dopado de la pastilla. A partir de la corrección de la difusividad de Xe en la nueva matriz combustible que presenta Cooper [5] y el modelo de liberación de gases de fisión ya incluido en DIONISIO [6,7], se estudió la performance de la barra combustible comparando con los experimentos provistos por la OIEA dentro del marco del proyecto ATF-TS.

Para simular dicho fenómeno se tiene en cuenta, por un lado, el tamaño de grano se puede ingresar como parámetro de entrada en el código, y, por otro lado, la ecuación de Fick de difusión en coordenadas esféricas de un grano esférico con un coeficiente de difusión efectivo que incluye fuentes y sumideros (trampas) en estado estacionario. De esta manera la ecuación queda:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D' \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \beta \quad (1)$$

donde ψ es la concentración total de átomos de gas tanto en solución como atrapados en trampas, t el tiempo, D' el coeficiente de difusión efectivo, r la coordenada radial en el grano esférico, y β la tasa de generación de átomos de gas producidos por eventos de fisión. Las condiciones de borde de grano son como sumidero perfecto ($\psi(r=a) = 0$) y de simetría esférica ($\partial \psi / \partial r (r=0) = 0$).

Por su lado, el coeficiente de difusión efectiva se calcula como:

$$D' = \frac{Db}{b+g} \quad (2)$$

Donde g y b son las probabilidades de captura y liberación de gas en trampas.

Lo que cambia en el modelo tradicional de difusión para UO_2 es el coeficiente de difusión de los átomos de gas. El modelo de tradicional de Turnbull [6] tiene tres contribuciones:

$$D = D_1 + D_2 + D_3 \quad (3)$$

Para altas temperaturas, predomina el mecanismo de vacancias catiónicas térmicamente activadas (término D_1). Para temperaturas intermedias, entre 600 y 1400 $^{\circ}C$, gobierna la difusión regulada por las vacancias e intersticiales producidas por la irradiación (término D_2). Para bajas temperaturas, prevalecen los fenómenos atórmicos de *recoil* y *knock out* (D_3).

De estas 3 contribuciones, las primeras dos son modificadas por dos factores pre-exponenciales definidos por Cooper [5] según cálculos a primeros principios:

$$D^{dopado} = \exp \left(-\frac{\Delta H_1}{k_B} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right] \right) \cdot D_1^{no\ dopado} + \exp \left(-\frac{\Delta H_2}{k_B} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right] \right) \cdot D_2^{no\ dopado} + D_3^{no\ dopado} \quad (4)$$

Las estimaciones de los parámetros T_1 , T_2 , ΔH_1 y ΔH_2 se pueden observar en [5].

Incluido este modelo en DIONISIO, se contrastaron los resultados de los cálculos con DIONISIO contra el experimento IFA 716. Dicho experimento consta de 6 barras combustibles instrumentadas fabricadas de distintos materiales las cuales son sometidas a una historia de potencia dentro de un reactor. La barra 1 y la barra 6 están hechas con pastilla de UO_2 dopadas con Cr_2O_3 con distintas concentraciones y vainas de Zry-4; dichas barras son las que se estudian en este trabajo. Cabe destacar que algunos instrumentos de medición en línea fallaron luego de cierto tiempo como el transductor de presión de la barra 6.

Algunos resultados de las ejecuciones, particularmente los de la barra 6 se presentan en la figura a continuación:

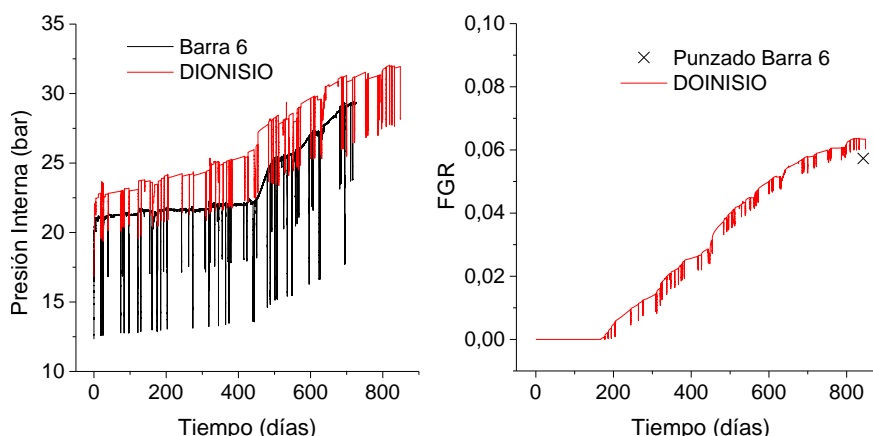


Figura 1: Presión y fracción de liberación de gases de fisión calculados para la barra 6 del experimento IFA716.

Se puede observar que la presión se sobre-estima como máximo en alrededor un 15%, y también la liberación de gases de fisión (FGR, por sus siglas en inglés) en un 10% aproximadamente. Debido a la

complejidad del código de combustibles que incluye multiplicidad de fenómenos y variables, se puede concluir que el código logró predecir de manera aproximada estos parámetros.

A modo de conclusión se puede decir que se realizó la inclusión del modelo de difusión para el nuevo material fue exitosa y que los resultados de las ejecuciones reprodujeron el experimento con un error del 15% aproximadamente.

Referencias

- [1] K. Pasamehmetoglu et al., «State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels», Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA), 2018.
- [2] «Testing and Simulation for Advanced Technology and Accident Tolerant Fuels (ATF-TS)», dic. 18, 2018. <https://www.iaea.org/projects/crp/t12032> (accedido dic. 07, 2021).
- [3] E. Goldberg, M. E. Loza Peralta, y A. Soba, «DIONISIO 3.0: Comprehensive 3D nuclear fuel simulation through PCMI cohesive and PLENUM models», Journal of Nuclear Materials, vol. 523, pp. 121-134, sep. 2019.
- [4] E. Goldberg, M. E. Cazado, M. E. Loza Peralta, y A. Soba, «New module for simulating experiments without irradiation included in the DIONISIO 3.0 code», Nuclear Engineering and Design, vol. 374, p. 111067, abr. 2021.
- [5] M. W. Cooper et al., «Fission gas diffusion and release for Cr₂O₃-doped UO₂: From the atomic to the engineering scale», Journal of Nuclear Materials, vol. 545, p. 152590, mar. 2021.
- [6] J. A. Turnbull, R. J. White, y C. Wise, «The diffusion coefficient for fission gas atoms in uranium dioxide», Art. n.º IWGFPT--32, 1989.
- [7] A. Denis y R. Piotrkowski, «Simulation of isothermal fission gas release», Journal of Nuclear Materials, vol. 229, pp. 149-154, abr. 1996.



MODELADO DEL COMPORTAMIENTO DEL HIDRÓGENO EN VAINAS DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES

F. Rotea^{*(1,3)}, E. Goldberg⁽¹⁾, M. E. Cazado⁽¹⁾, M. Loza Peralta^(1,3) y A. Soba^(1,2)

(1) Sección Códigos y Modelos, Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

(3) Instituto Sábato, Universidad Nacional de San Martín/Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): franciscorotea@cnea.gob.ar

Tópico: T8 Simulaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Durante la operación normal de un reactor nuclear, parte del hidrógeno generado por procesos de corrosión es absorbido por la vaina. Bajo determinadas condiciones de concentración y temperatura, este hidrógeno puede precipitar en forma de hidruros, una fase frágil que puede llegar a comprometer la integridad de la vaina. En este trabajo se presenta la implementación de un modelo computacional para predecir la evolución del hidrógeno dentro de la vaina, con el objetivo de ser incorporado al código de combustible DIONISIO. Resultados preliminares indican que el código es capaz de reproducir de manera satisfactoria resultados experimentales disponibles en la literatura.

El núcleo de un reactor nuclear se compone de *elementos combustibles* que contienen pastillas de óxido combustible (en general, UO_2) apiladas dentro de tubos de alguna aleación de Zr, denominados *vainas*. Durante el funcionamiento típico de un reactor, las reacciones nucleares generan calor que es removido por un material refrigerante, generalmente agua, que circula por un circuito primario. El agua, al estar en contacto con la vaina y a temperaturas relativamente altas (entre 280 y 340°C, aproximadamente), promueve la corrosión de las mismas. Durante esta reacción se forma una capa de óxido ZrO_2 sobre la vaina y se genera hidrógeno. Parte de este hidrógeno puede incorporarse a la matriz metálica, en un fenómeno conocido como *captura de hidrógeno*. Luego, el hidrógeno absorbido tiende a redistribuirse dentro de la vaina debido a los gradientes de concentración, temperatura y tensión. Por otra parte, si la concentración local de hidrógeno en solución sólida excede el límite de solubilidad, el hidrógeno puede precipitar en forma de hidruros de zirconio. La aparición de estos hidruros fragiliza la vaina, lo cual puede causar fallos, ya sea durante el tiempo de operación en el reactor, así como durante el transporte y el almacenamiento de los combustibles gastados. Debido a la gran dificultad y los altos costos para realizar experimentos en estas situaciones, contar con una herramienta de simulación resulta de gran interés para obtener conocimientos predictivos de manera económica, sobre todo para aquellos organismos involucrados en la conservación y seguridad de los elementos combustibles gastados. En este contexto, el objetivo de este trabajo es la implementación de un modelo para el comportamiento del hidrógeno dentro de la vaina del elemento combustible, con la finalidad de ser incorporado a DIONISIO, un código dedicado a la predicción del comportamiento de combustibles nucleares bajo irradiación que se encuentra en continuo desarrollo a cargo de la Sección Códigos y Modelos de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

El modelo implementado se basa en el modelo HNGD (*Hydride Nucleation Growth Dissolution*) [1-3]. La elección de este modelo se basa en los buenos resultados obtenidos cuando se lo compara con distintos experimentos presentes en la literatura. En particular, trabajos previos demostraron su validez para predecir la precipitación y disolución de hidruros durante transitorios de temperatura [4], así como también en la predicción del perfil de hidrógeno obtenido luego de recocidos realizados bajo distintos gradientes de temperatura [5]. En este modelo se obtiene la evolución de la concentración de hidrógeno en solución sólida C_{ss} [wt.ppm] y de la concentración de hidrógeno en hidruros C_p [wt.ppm] a partir de:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{ss}}{\partial t} = -\nabla J - S \\ \frac{\partial C_p}{\partial t} = S \end{cases} \quad (1)$$

donde S es el flujo de hidrógeno desde y hacia los hidruros, y J es el flujo de hidrógeno, dado por:

$$J = J_{Fick} + J_{Soret} = -D\nabla C_{ss} - \frac{DC_{ss}Q^*}{RT^2}\nabla T \quad (2)$$

siendo D es el coeficiente de difusión del hidrógeno en la matriz de Zr [m^2/s], Q^* es el calor de transporte [J/mol], R es la constante de los gases ideales [$J/mol K$] y T es la temperatura [K]. Se puede notar que el flujo de hidrógeno presenta dos componentes: por un lado, J_{Fick} da cuenta del flujo difusivo debido a gradientes de concentración, y por otro lado, J_{Soret} da cuenta del flujo motorizado por gradientes de temperatura. En esta primera versión del modelo se ignora el efecto de los gradientes de tensión. Además, tampoco se considera la migración del hidrógeno en la fase hidruro por ser órdenes de magnitud más lenta [3].

El comportamiento del término fuente S va a depender de las condiciones locales de concentración y temperatura. Se definen dos parámetros de importancia para el modelo: los límites de solubilidad sólida terminal para la disolución y la precipitación (TSS_D y TSS_P respectivamente). Estos parámetros tienen una dependencia del tipo Arrhenius con la temperatura. A partir de lo mencionado, se pueden dar tres condiciones:

- Disolución de hidruros: ocurre cuando $C_{ss} < TSS_D$ y $C_p > 0$ (es decir, hay hidruros presentes).
- Nucleación de hidruros: ocurre cuando $C_{ss} > TSS_P$.
- Crecimiento de hidruros: ocurre cuando $C_{ss} > TSS_D$ y $C_p > 0$ (es decir, hay hidruros presentes).

Los detalles correspondientes a las ecuaciones y parámetros involucrados se pueden consultar en las referencias [1-3]. En una primera instancia del trabajo, el modelo fue implementado de forma aislada, resolviendo las ecuaciones correspondientes mediante un esquema de diferencias finitas en una dimensión. Con el objetivo de validar la implementación, se reprodujo el experimento detallado en la referencia [4]. El experimento consistió en una muestra de Zircaloy-4 con un contenido de 255 wt.ppm de hidrógeno que fue sometida a una historia térmica compuesta por tres "ciclos" representados en la línea a trazos de la Figura 1. Por otra parte, en color azul se muestra la evolución de la concentración de hidrógeno en solución sólida simulada (línea continua) y observada experimentalmente (círculos). Este experimento permite vislumbrar el complejo comportamiento del hidrógeno y su dependencia con la temperatura: las rampas de calentamiento producen un aumento en C_{ss} debido a la disolución de hidruros, mientras que durante las rampas de enfriamiento el hidrógeno en solución sólida disminuye ya que precipita en forma de hidruros.

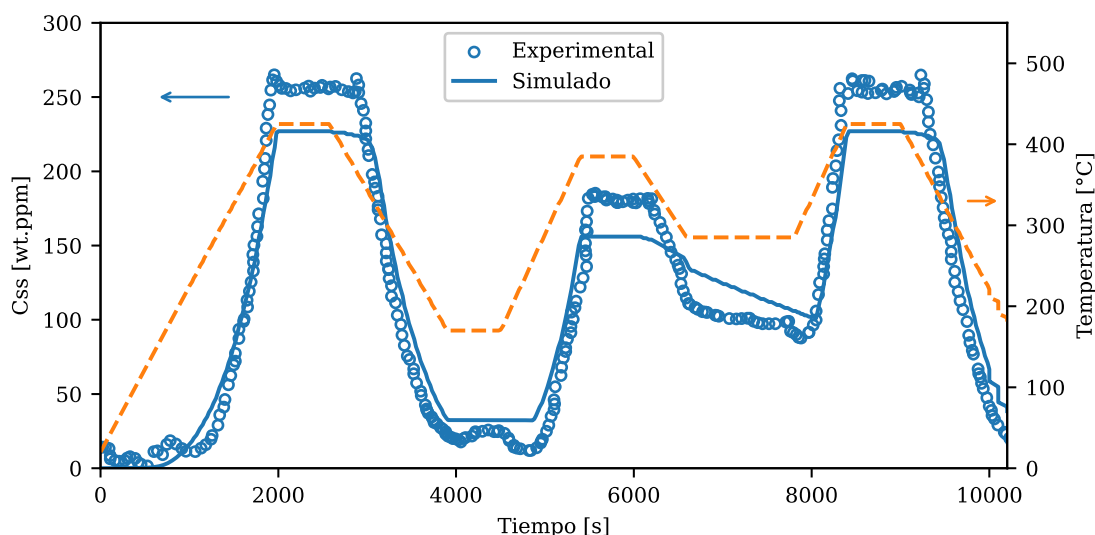


Figura 1: Evolución de la concentración de hidrógeno en solución sólida obtenida experimentalmente [4] y mediante el modelo implementado.

Como se puede observar, el modelo es capaz de reproducir la dinámica de la evolución de la concentración de hidrógeno, aún en condiciones de transitorios de temperatura. Por otra parte, si bien el modelo tiende a subestimar la concentración de hidrógeno en el caso analizado, los resultados son

satisfactorios para tratarse de una primera aproximación al problema, y se espera mejorar los resultados simulados mediante un ajuste de los parámetros del modelo, principalmente TSS_D y TSS_p .

Referencias

- [1] F. Passelaigue, E. Lacroix, G. Pastore, A. T. Motta, Implementation and Validation of the Hydride Nucleation-Growth-Dissolution (HNGD) model in BISON, *Journal of Nuclear Materials* 544, 2021, 152683.
- [2] F. Passelaigue, P. A. Simon, A. T. Motta, Predicting the hydride rim by improving the solubility limits in the Hydride Nucleation-Growth-Dissolution (HNGD) model, *Journal of Nuclear Materials* 558, 2022, 153363.
- [3] S. B. Seo, E. M. Duchnowski, A. T. Motta, B. F. Kammenzind, N. R., Sensitivity analysis for characterizing the impact of HNGD model on the prediction of hydrogen redistribution in Zircaloy cladding using BISON code, *Nuclear Engineering and Design* 393, 2022, 111813.
- [4] E. Lacroix, A. T. Motta, J. D. Almer, Experimental determination of zirconium hydride precipitation and dissolution in zirconium alloy, *Journal of Nuclear Materials* 509, 2018, 162-167.
- [5] A. Sawatzky, Hydrogen in Zircaloy-2: Its distribution and heat of transport, *Journal of Nuclear Materials* 2(4), 1960, 321-328.

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS NO SINGULARES

Leandro N. Bianchi*^(1,3), **Lucas M. Suárez**⁽¹⁾, **Jazmín Guerendain**⁽¹⁾, **Fabián J. Antinao Fuentealba**^(1,4) y **José L. Otegui**^(1,2)

(1) Innovación Energética y Ambiental, Instituto Malvinas. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

(2) Consejo Nacional de Carreras Científicas y Técnicas, CONICET, Argentina.

(3) Solaer Ingeniería S.A, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

(4) Tections South S.A, La Plata, Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico: leandro.bianchi@ing.unlp.edu.ar

Tópico: T8 Simulaciones. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

En este artículo se determinan los parámetros no singulares en probetas cilíndricas tipo *plug* que fueron testeadas a fractura bajo ciertas condiciones de confinamientos. A partir de modelo de elementos finitos implementados en Abaqus, se extrajeron los desplazamientos en las cercanías de la entalla. Luego, se aplicó el método de cálculo de sistemas sobreterminados para la extracción de los parámetros. Por último, se analizó el efecto de estos sobre la distribución de tensiones, contrastando con la distribución explicada por KI. La metodología implementada permitirá el estudio de los criterios de propagación en condiciones no confinadas, en probetas de distinta geometría.

La mecánica de fractura lineal elástica (MF) ofrece herramientas para establecer criterios de iniciación y propagación de una fractura. En este contexto, las ecuaciones de Williams (3) y (4) brindan un marco cuantitativo para la descripción de los campos de tensiones y deformaciones en el entorno de la entalla. En particular, el factor de intensidad de tensiones en modo I (KI) y el parámetro T-stress han mostrado ser de gran utilidad en la determinación de criterios de fractura para distintos tipos de materiales.

$$\sigma_{ij}(n, r, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{n}{2} r^{\frac{n}{2}-1} f_{ij}(n, \theta) \quad (3)$$

$$u_{ij}(n, r, \theta, \mu, \kappa) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{1}{2\mu} r^{\frac{n}{2}} f_{ij}(n, \theta, \kappa) \quad (4)$$

La teoría clásica de MF asume que los esfuerzos cercanos a la punta de la entalla solo se caracterizan por el factor de intensidad de tensiones K_I ; K_{II} ; K_{III} , sin embargo, en materiales cuasi-frágiles, numerosos estudios han investigado el efecto de los parámetros no singulares, mostrando que la tenacidad a la fractura es sensible a las condiciones de geometría y condición de carga.

Debido a que el objeto fundamental de la MF es establecer criterios para la iniciación y propagación, se han propuesto algunos considerando tales parámetros no singulares. Estos requieren los campos de tensiones o desplazamientos, obtenidos a partir de distintos métodos experimentales [7], [8] y enfoques numéricos [9], [10]. Uno de los métodos ampliamente utilizados para calcular dichos parámetros implica resolver un sistema de ecuaciones sobredeterminado, resultante de la aplicación de ecuaciones 1 y 2, utilizando la matriz de desplazamientos cerca de la punta de la entalla. El enfoque numérico utiliza esta matriz extraída a partir de modelos de elementos finitos.

Recientemente, los autores han empujado un novedoso método para el estudio de la tenacidad a la fractura en condiciones de confinamiento mecánico. A diferencia de otros, permite simular condiciones de triaxialidad de tensiones, en donde la fuerza impulsora es hidráulica y en modo I. A partir de modelos fractomecánicos implementados en Abaqus, se calculó el factor de intensidad de tensiones K_I , resultando razonablemente aproximado en el caso de ensayos realizados a presión atmosférica. No obstante, la observación de la distribución de tensiones principales evidenció que, en condiciones confinadas, el parámetro K_I no era suficiente para explicar el desarrollo tensional en el entorno de la entalla. Bajo esta circunstancia, surge la hipótesis que el campo de tensiones se halla controlado por un número desconocido de parámetros no singulares.

En este artículo se determinan los parámetros no singulares en probetas cilíndricas tipo *plug* que fueron testeadas a fractura bajo ciertas condiciones de confinamientos. A partir de simulaciones de elementos finitos generadas con el software Abaqus, se extrajeron los desplazamientos en las cercanías de la entalla, en posiciones nodales determinadas (Figura 5).

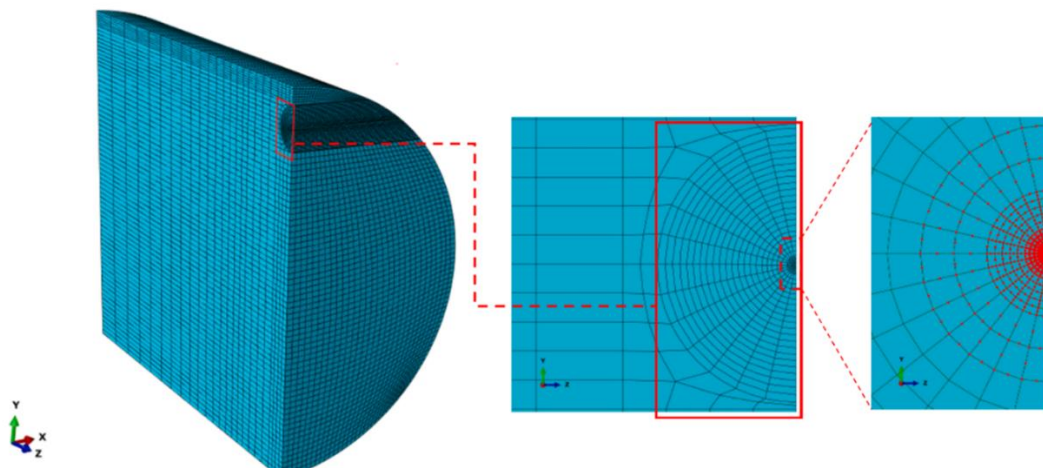


Figura 5. Mallado y extracción de campo de desplazamiento en nodos.

Luego, se aplicó el método de cálculo de sistemas sobreterminados para la extracción de los parámetros. Mediante el conocimiento del campo de desplazamientos, se implementó un código en Octave para extraer los parámetros desde la salida del software. En la

Figura 6 se presenta el diagrama de flujo implementado para la obtención de los parámetros mencionados.

Debido a que se desconocen las magnitudes de los parámetros no singulares con ordenes mayor al de T-stress, se compararon los parámetros K_I y T-stress calculados con las ecuaciones de Williams con los obtenidos con Abaqus. Por último, se analizó el efecto de estos sobre la distribución de tensiones, contrastando con la distribución explicada por K_I . La metodología implementada permitiría el estudio de los criterios de propagación en condiciones no confinadas, en probetas de distinta geometría.

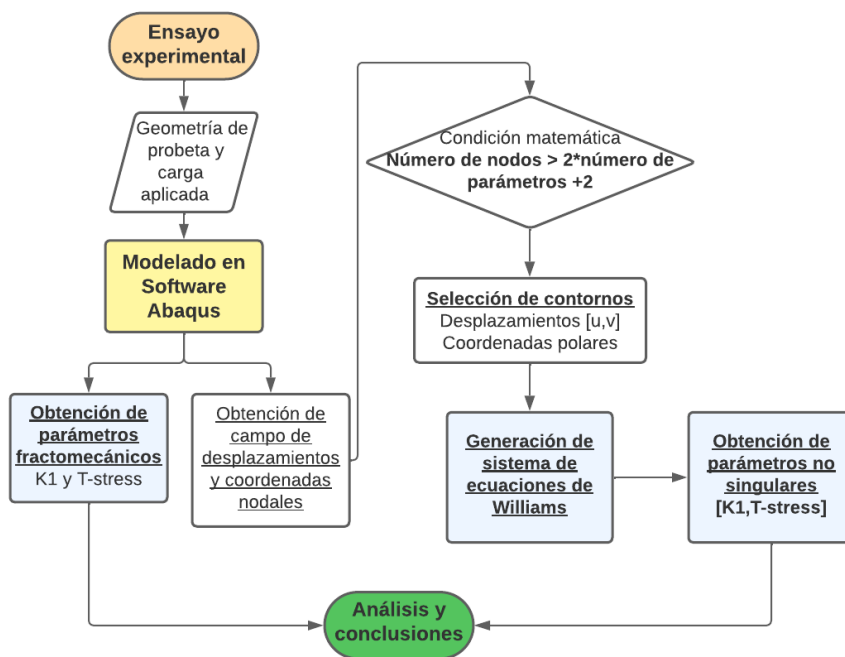


Figura 6. Diagrama de flujo implementado para la determinación de los parámetros no singulares

Referencias

- [7] Barker DB, Sanford RJ, Chona R. Determining K and related stress-field parameters from displacement fields. *Exp Mech.* 1985;25(4):399-407. doi:10.1007/BF02321339.
- [8] Ayatollahi MR, Moazzami M. Digital image correlation method for calculating coefficients of Williams expansion in compact tension specimen. *Opt Lasers Eng.* 2017;90(August 2016):26-33. doi:10.1016/j.optlaseng.2016.09.011.
- [9] Ayatollahi MR, Nejati M. An over-deterministic method for calculation of coefficients of crack tip asymptotic field from finite element analysis. *Fatigue Fract Eng Mater Struct.* 2011;34(3):159-176. doi:10.1111/j.1460-2695.2010.01504.x.
- [10] Malíková L. Multi-parameter fracture criteria for the estimation of crack propagation direction applied to a mixed-mode geometry. *Eng Fract Mech.* 2015;143:32-46. doi:10.1016/j.engfracmech.2015.06.029.

PROPIEDADES ESTÁTICAS Y DINÁMICAS DE NANODOTS DE COBALTO EN ARREGLOS HEXAGONALES

F. Mélica⁽¹⁾, E. Saavedra⁽²⁾, J. Escrig^(2,3), N. Bajales^(4,5), O. Linarez Pérez^{*(1,6)} y D. M. Arciniegas Jaimes^{*(1)}

(1) Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físicoquímica, Haya de la Torre esq. Medina Allende, X5000HUA Córdoba, Argentina.

(2) Universidad de Santiago de Chile (USACH), Departamento de Física, Av. Víctor Jara 3493, 9170124 Santiago, Chile.

(3) Center for the Development of Nanoscience and Nanotechnology (CEDENNA), 9170124 Santiago, Chile.

(4) Universidad Nacional de Córdoba, FAMAFA, 5000 Córdoba, Argentina.

(5) CONICET, IFEG, Av. Medina Allende s/n, 5000 Córdoba, Argentina.

(6) CONICET, INFIQC, Haya de la Torre esq. Medina Allende, X5000HUA, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): diana.arciniegas@unc.edu.ar

Tópico: T8 Simulaciones. **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

En este trabajo realizamos simulaciones micromagnéticas para estudiar las propiedades estáticas y dinámicas de arreglos hexagonales de nanodots de cobalto cuadrados y circulares. El estudio fue hecho en función de la distancia entre ellos y del campo magnético aplicado. Los nanodots estudiados presentan una anisotropía magnética perpendicular significativa y, además, los circulares tienen una coercitividad mayor. Del estudio de la susceptibilidad dinámica, descubrimos que el control de la geometría y distancia de separación entre ellos determina la posición y el número de picos de resonancia, lo que abre caminos para el diseño y mejora de dispositivos tecnológicos bidimensionales.

Los nanodots magnéticos han sido ampliamente estudiados debido a su gran número de aplicaciones tecnológicas [1]. Además, los nanomateriales a base de cobalto son muy interesantes debido a que presentan una alta densidad de flujo magnético y una gran anisotropía magnética perpendicular. Debido a todo esto, en los últimos años, la comunidad científica se ha dedicado a comprender y manipular las propiedades magnéticas de los materiales nanoestructurados, ya que éstas se pueden ajustar mediante la modificación del tamaño y forma de las mismas [2], y las interacciones entre ellas [3]. Respecto a esto último, la interacción dipolar entre nanoestructuras vecinas en matrices magnéticas afecta directamente sus propiedades magnéticas y sus procesos de reversión de la magnetización. Por lo tanto, controlar la forma, tamaño y la distancia centro a centro (d_{cc}) entre las nanoestructuras magnéticas, permitirá determinar el uso de estos materiales para una aplicación específica.

Por otro lado, el estudio de las propiedades dinámicas de las nanoestructuras magnéticas ha llamado cada vez más la atención, ofreciendo aplicaciones emergentes en dispositivos como nano-osciladores de corriente de espín (SCNO) [4]. Además, la demanda de comunicaciones de alta frecuencia en diversas aplicaciones civiles y militares representa grandes oportunidades en el campo de la tecnología de microondas de los materiales magnéticos ya que éstos son conocidos por su uso en dispositivos de microondas pasivos en un amplio rango de frecuencias desde sub-GHz hasta sub-THz [5].

En este trabajo, se realizaron simulaciones micromagnéticas estáticas y dinámicas para arreglos hexagonales de nanodots de Co con el software OOMMF [6]. Para analizar su comportamiento magnético, se estudió la influencia de la geometría de los nanodots (circulares y cuadrados) y la distancia centro a centro, así como la dirección del campo magnético aplicado. Los parámetros geométricos utilizados para las simulaciones son: diámetro $d = 40$ nm (circulares), longitud $L = 40$ nm (cuadrados), altura $h = 20$ nm y distancia de centro a centro entre los nanodots $d_{cc} = 1,25d; 1,75d; 2,5d$ y $3,0d$. Los parámetros magnéticos del Co utilizados fueron: magnetización de saturación $M_s = 1400$ A.m⁻¹, constante de *stiffness* $A = 30 \times 10^{-12}$ J/m, constante de anisotropía $k_1 = 520 \times 10^3$ J.m⁻³ con orientación del eje fácil [0 0 1]. El campo magnético fue aplicado de forma paralela y perpendicular respecto al eje z con una magnitud de 1000 mT y con una pequeña desviación en el plano xy de 3C. El tamaño de celda usado en las simulaciones fue de 2 nm³ y se usó una constante de amortiguamiento $\alpha = 0,5$. Para simular la respuesta dinámica de la magnetización se hizo uso de un $\alpha = 0,015$ [7] aplicando un campo magnético externo fijo de 1000 mT tanto en la dirección x como en z , con una excitación de onda sinusoidal en la dirección y , a diferentes distancias de centro a centro entre los nanodots.

De las propiedades cuasiestáticas se obtuvo la Figura 1 que muestra los ciclos de histéresis para los nanodots (a) circulares y (b) cuadrados en matrices hexagonales con diferentes valores de d_{cc} y un campo magnético aplicado paralelo al eje z. Los saltos observados en la magnetización para $d_{cc} < 2,5d$ son un indicador de una fuerte interacción dipolar entre las nanoestructuras.

En base a la Figura 2, en donde se observan los espectros de susceptibilidad dinámica, se pudo observar que en una celda hexagonal de nanodots que no interactúan hay un solo pico de resonancia denotado como $1s$ o $1c$ para $d_{cc} \geq 2,5d$, dependiendo de si estamos hablando de arreglos con nanodots cuadrados o circulares, respectivamente. Sin embargo, a medida que se reduce la distancia entre los nanodots, se observa que el pico de resonancia comienza a dividirse en dos.

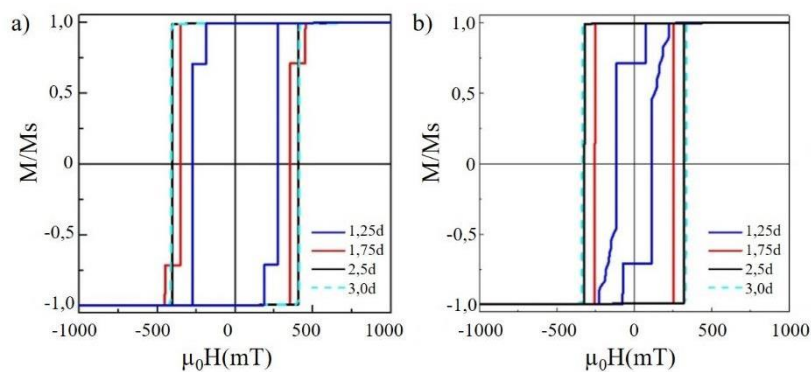


Figura 1: Curvas de histéresis normalizadas, en función de d_{cc} , con un campo magnético aplicado en el eje z para un arreglo hexagonal de nanodots de Co (a) circulares y (b) cuadrados. Las etiquetas en la figura corresponden a valores de d_{cc} .

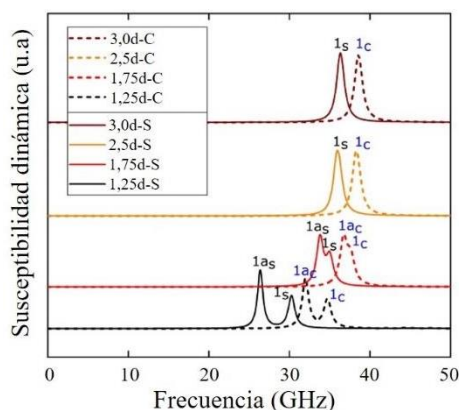


Figura 2: Susceptibilidad dinámica para un arreglo hexagonal de nanodots de Co circulares y cuadrados con un campo magnético en el eje z. Las etiquetas en la figura corresponden a valores de d_{cc} para los nanodots circulares (C) y cuadrados (S).

En cuanto a las propiedades magnéticas estáticas, se encontró que tanto la coercitividad como la magnetización de remanencia de los arreglos son distintas de cero cuando el campo magnético se aplica a lo largo del eje z. La coercitividad aumenta a medida que aumenta la distancia entre los nanodots. En cualquier caso, para la misma distancia, la coercitividad de los nanodots circulares es siempre mayor que la de los cuadrados, debido al menor volumen de los primeros. Además, las propiedades magnéticas para los nanodots aislados son similares a las de los arreglos con $d_{cc} \geq 2,5d$, lo que indica que a partir de esta distancia centro a centro la interacción dipolar entre nanodots es despreciable.

Por último, respecto a las propiedades dinámicas de la magnetización, encontramos que cuando en los arreglos los nanodots interactúan débilmente, presentan un pico de resonancia importante independientemente de la geometría y de la dirección en la que se aplica el campo externo fijo. Es interesante observar que el efecto de la interacción dipolar entre los nanodots provoca la aparición de nuevos picos. Además, es importante mencionar que nuestros sistemas presentan picos de frecuencia en el rango de 20 a 45 GHz, frecuencias que se encuentran en el ámbito de aplicación de los dispositivos de microondas.

Agradecimientos: Los autores agradecen el acceso a los clusters del CCAD-UNC y el financiamiento a SECYT-UNC, PICT2019 CONICET 2545, Fondecyt 1200302, Dicyt-Usach 042331SD y Financiamiento Basal para Centros Científicos y Tecnológicos AFB220001.

Referencias

- [1] E. C. Ahn, 2D materials for spintronic devices, *npj 2D Materials and Applications* 4, 2020, 17. (Paper).
- [2] E. Saavedra, J. L. Palma, J. Escrig, Dynamic susceptibility spectra of stadium-shaped and elliptical nanostructures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 541, 2022, 168493. (Paper).
- [3] M. Vazquez, Cylindrical nanowire arrays: From advanced fabrication to static and microwave magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 543, 2022, 168634. (Paper).
- [4] B. Rana, A. K. Mondal, S. Bandyopadhyay, A. Bar, Applications of nanomagnets as dynamical systems: II, *Nanotechnology* 33, 2022, 082002. (Paper).
- [5] Z. Xu, J. Cui, C. Zhang, D. He, T. Wang, High-frequency magnetic properties and micro-magnetic structure of Co₂W-type ferrite with Bi₂O₃ addition for potential antenna applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 562, 2022, 169815. (Paper).
- [6] M. J. Donahue, D.G. Porter, Interagency Report NISTIR 6376, N.I.S.T., Gaithersburg, USA (1999)
- [7] C. Wen-Bing, H. Man-Gui, Z. Hao, O. Yu, D. Long-Jiang, Micromagnetic simulation on the dynamic susceptibility spectra of cobalt nanowires arrays: the effect of magnetostatic interaction. *Chinese Physics B* 19, 2010, 087502. (Paper).

INFLUENCIA DE LAS ANISOTROPIAS DE FORMA Y MAGNETOCRISTALINA EN LA SUSCEPTIBILIDAD DINÁMICA DE NANOHILOS DE COBALTO

M. I. Broens*^(1,2), E. Saavedra^(3,4), F. Pusiol⁽⁵⁾, N. Bajales Luna⁽⁵⁾ y J. Escrig^(3,4)

(1) Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físicoquímica, Córdoba, Argentina.

(2) CONICET, Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG), Córdoba, Argentina.

(3) Universidad de Santiago de Chile (USACH), Departamento de Física, Santiago, Chile.

(4) Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA), Santiago, Chile.

(5) Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Matemática, Física, Astronomía y Computación, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): martin.broens@unc.edu.ar

Tópico: T8 Simulaciones. **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

En este estudio se examinó la influencia de la anisotropía de forma y magnetocrystalina sobre la resonancia ferromagnética de nanohilos de cobalto mediante simulaciones micromagnéticas. Los resultados indican que los parámetros geométricos y la anisotropía magnetocrystalina determinan el estado fundamental de la magnetización en los nanohilos, con estados tipo flor, flor torsionada y vórtice. Los espectros de susceptibilidad dinámica mostraron distintos modos resonantes asociados al estado fundamental de la magnetización. Además, se encontró que se puede controlar la cantidad de modos resonantes y sus frecuencias ajustando los parámetros geométricos, posibilitando el diseño de nanohilos de cobalto con propiedades resonantes específicas.

La resonancia ferromagnética, también reconocida por las siglas FMR -del inglés *ferromagnetic resonance*-, es un fenómeno estratégicamente implementado en el desarrollo de numerosos dispositivos tecnológicos en la actualidad. Básicamente, la resonancia ferromagnética tiene lugar cuando la frecuencia de precesión de los momentos magnéticos en un material ferromagnético se corresponde con la respectiva frecuencia de oscilación de un campo magnético incidente, lo que deriva en la absorción de dicha onda [1]. En este sentido, se conoce que la frecuencia de resonancia está dada por las propiedades magnéticas del material, asociadas principalmente con la naturaleza química, la cristalinidad y la morfología de este. Conforme a esto, los nanomateriales ferromagnéticos se destacan por presentar efectos de forma y tamaño, inherentes a la escala nanométrica, que derivan en la posibilidad de controlar las propiedades magnéticas del material. De la amplia gama de nanomateriales ferromagnéticos reportados en la actualidad, los nanohilos de cobalto (NHs-Co) presentan un interesante potencial de aplicación en el desarrollo de dispositivos basados en FMR. Esto se debe a que, además de los eventuales efectos de forma asociados con la geometría cilíndrica de estos nanohilos y de las propiedades magnéticas intrínsecas del cobalto, la anisotropía magnetocrystalina (AMC) en estas estructuras puede ser controlada a partir de la naturaleza cristalográfica del material. En este sentido, NHs-Co con texturas *hcp* pueden ser obtenidas con distintas orientaciones espaciales de los planos cristalinos, de forma tal que la AMC resultante puede favorecer la orientación de los espines magnéticos de forma paralela al eje principal del nanohilo (un eje fácil de AMC) o bien en un plano transversal a este (un plano difícil de AMC) [2]. Adicionalmente, los parámetros geométricos (largo y diámetro) que definen a estos nanohilos, y a su vez a la anisotropía de forma (AF), pueden ser controlados mediante las condiciones de síntesis empleadas, especialmente cuando se utilizan métodos electroquímicos [3]. A pesar de la importante cantidad de reportes que dan cuenta del alto grado de control que se puede lograr a nivel experimental sobre la AF y la AMC, todavía no se ha profundizado lo suficiente en la comprensión de los posibles efectos de estas variables en la respuesta de resonancia ferromagnética que estos hilos pueden presentar.

En el presente trabajo se estudió la influencia de la AF y la AMC sobre las propiedades de resonancia ferromagnética de NHs-Co mediante simulaciones micromagnéticas. Dichas simulaciones fueron llevadas a cabo mediante el software *mumax3* [4], considerando nanohilos discretizados en celdas de $1 \times 1 \times 5 \text{ nm}^3$ en las direcciones *x*, *y*, *z*, respectivamente, siendo la última la dirección del eje principal del material. Las simulaciones micromagnéticas se realizaron en ausencia de campo magnético externo, empleando una constante de intercambio de $3 \times 10^{-11} \text{ J m}^{-1}$ y una magnetización de saturación de $1,4 \times 10^6 \text{ A m}^{-1}$, ambos



valores comúnmente empleados para cobalto [5]. El efecto AMC se analizó a partir de tres casos: nanohilos sin AMC (I), nanohilos con un plano fácil de AMC (II) y nanohilos con un eje fácil de AMC (III). Para los casos II y III, el módulo de la AMC se fijó en $4,5 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$. Por su parte, el efecto de la AF se estudió variando la longitud, desde 50 hasta 1000 nm, y el diámetro, desde 10 hasta 150 nm. En cuanto al protocolo de simulación, en una primera instancia se obtuvieron los estados de mínima energía para tres estados de magnetización inicial: ferromagnético longitudinal, ferromagnético perpendicular y estado vórtice, y entre los estados resultantes se definió el estado fundamental para cada nanohilo. Seguido de esto, cada nanohilo en su estado fundamental fue excitado mediante una onda magnética débil, y la susceptibilidad dinámica fue analizada siguiendo la evolución de la magnetización en el tiempo.

Los resultados obtenidos indican que el estado fundamental de magnetización en los NHs-Co estudiados está dado por los parámetros geométricos, como así también por la AMC. A nivel general, los estados fundamentales principales observados en estas estructuras se corresponden con estados tipo flor, flor torsionada y vórtice (**Figura 1**), siendo el estado flor una constante en nanohilos que presentan un eje fácil de AMC, mientras que en el caso de nanohilos con un plano fácil de AMC se encuentra un predominio del estado vórtice. En el caso de NHs-Co sin AMC, el estado fundamental está dado por la AF, en donde se observa una transición desde un estado flor a uno vórtice, pasando por el estado flor torsionada, cuando el diámetro se incrementa desde 10 a 150 nm.

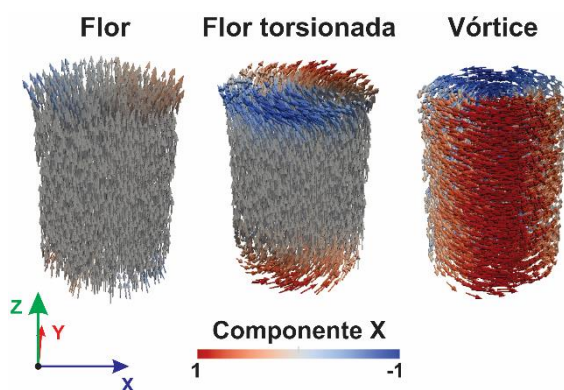


Figura 1: Representación de la magnetización en estados tipo flor, flor torsionada y vórtice.

Por otra parte, se ha encontrado que los espectros de susceptibilidad dinámica de estos nanohilos presentan un conjunto de señales, cada una correspondiente a un modo resonante, directamente asociado con el estado fundamental de la magnetización (**Figura 2**).

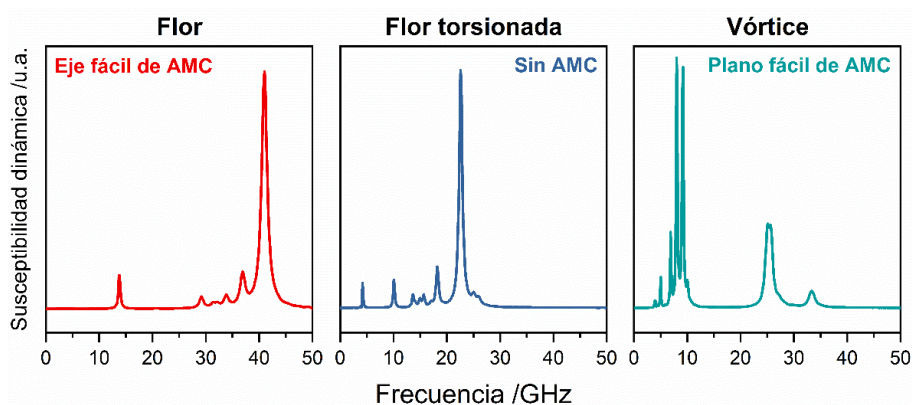


Figura 2: Espectros de susceptibilidad dinámica para un NH-Co de 70 nm de diámetro, 500 nm de longitud y con distintas condiciones de AMC.

A su vez, se ha observado que la cantidad de modos resonantes y sus correspondientes frecuencias dependen de los parámetros geométricos, lo que deriva en la interesante posibilidad de controlar las propiedades de FMR del material. En adición a estos resultados, también se ha encontrado que los NHs-Co con estados vórtice tienden a presentar espectros con modos resonantes que conforman bandas

anchas de absorción, especialmente para nanohilos con diámetros mayores a 100 nm, mientras que los NHs-Co con estados tipo flor presentan espectros con señales de bandas relativamente delgadas.

Los resultados obtenidos en este trabajo representan una contribución significativa al entendimiento de los modos resonantes en nanohilos ferromagnéticos y a su vez constituyen una base para el diseño de NHs-Co con propiedades resonantes específicas.

Agradecimientos: Los autores agradecen el financiamiento al SECyT-UNC Consolidar, FONCYT PICT2019 y CONICET 2545; al CCAD-UNC por los recursos computacionales facilitados y al Comité Organizador JIM 2023 por la oportunidad. En Chile, agradecemos a Fondecyt 1200302, Dicyt-Usach 042331SD y Financiamiento Basal para Centros Científicos y Tecnológicos AFB220001

Referencias

- [1] M. Green, X. Chen, Recent progress of nanomaterials for microwave absorption, *Journal of Materiomics* 5, 2019, 503-541. (Paper).
- [2] M. Darques, A. Encinas, L. Vila, L. Piraux, Tailoring of the c-axis orientation and magnetic anisotropy in electrodeposited Co nanowires, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, 2004, 2279–2286. (Paper).
- [3] L. G. Vivas, R. Yanes, O. Chubykalo-Fesenko, M. Vazquez, Coercivity of ordered arrays of magnetic Co nanowires with controlled variable lengths, *Applied Physics Letters* 98, 2011, 232507. (Paper).
- [4] A. Vansteenkiste, J. Leliaert, M. Dvornik, M. Helsen, F. Garcia-Sanchez, B. Van Waeyenberge, The design and verification of mumax3, *AIP Advances* 4, 2014, 107133. (Paper).
- [5] N. Dao, M. J. Donahue, I. Dumitru, L. Spinu, S. L. Whittenburg, J. C. Lodder, Dynamic susceptibility of nanopillars, *Nanotechnology* 15, 2004, 634–638. (Paper).

Materiales de Construcción Civil y Vial





PROCESO DE DEMARCACIÓN CON LÁSER DE POTENCIA SOBRE HORMIGÓN

A. Benítez⁽¹⁾, A. Gotte⁽¹⁾ y F. Vincitorio*⁽¹⁾

(1) Grupo de Investigación en Física Aplicada a la Ingeniería (GIF). Facultad Regional Paraná (FRP) – Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Almafuerde 1033, E. R., Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): fisicaelectronica@frp.utn.edu.ar

Tópico: T9 Materiales de construcción civil y vial. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

El creciente uso de la tecnología láser en la ingeniería de materiales ha permitido avances en los procesos de texturizado superficial, mejorando las propiedades de diversos sustratos. La aplicación de dicha tecnología se ha desarrollado mayormente en metales, materiales compuestos y biotejidos, pero el estudio sobre materiales basados en cementos es muy escaso, pero de gran interés para la industria. Este trabajo presenta un proceso experimental de grabado en superficies de hormigones mediante el uso de láser semiconductor de baja potencia y longitud de onda corta, con el objetivo de implementar una nueva tecnología para el demarcado horizontal de pavimentos.

Actualmente se han logrado grandes avances dentro de la ingeniería de materiales gracias a la implementación de la tecnología láser, tecnología que en los últimos años se ha masificado como consecuencia de la reducción de costos. Hoy es posible encontrar en el mercado diferentes tipos de láser (semiconductor, CO₂, láser de fibra) con potencias de unos pocos watts a potencias del orden de 4,5KW. En todos los casos acoplados a sistemas de posicionamiento controlado por software.

La utilización de esta herramienta permite mejorar propiedades a través del texturizado superficial, tales como adherencia, fricción, permeabilidad, conductividad eléctrica y térmica, entre otras. En el ámbito de la construcción es fundamental controlar los aspectos mencionados anteriormente, ya que conlleva a realizar edificaciones óptimas tanto en su proceso constructivo como en su posterior puesta en servicio y a lo largo de su vida útil.

El estado del arte, relacionado a la aplicación de los laser de potencia a materiales de construcción se focaliza en la aplicación sobre metales [1] y materiales compuestos [2]. El estudio de materiales a base de cemento frente a esta tecnología es escaso, pero de gran interés. El hormigón y el cemento son predominantes en la industria constructora e impactan negativamente al ambiente tanto en su producción como utilización. Cualquier mejora en las propiedades del cemento, que implique el perfeccionamiento de sus características, su resistencia y vida útil colaborará a minimizar el impacto ambiental. Simultáneamente se reducirían costos y lograría la optimización de procesos.

Un caso de interés es la demarcación horizontal en pavimentos rígidos. Su ejecución involucra el uso de pinturas y maquinas que producen una gran emisión de gases contaminantes y de efecto invernadero. Además, se requiere de personal capacitado y equipamientos de alto coste, los cuales suelen sufrir un gran desgaste y por consiguiente requieren de un mantenimiento constante.

En este trabajo se presenta un proceso experimental de marcado sobre superficies de hormigones mediante el uso de láser de semiconductor de potencia baja y de longitud de onda corta (450 nm). El mismo tiene como objetivo implementar una nueva tecnología para el marcado de señalización horizontal sobre pavimentos.

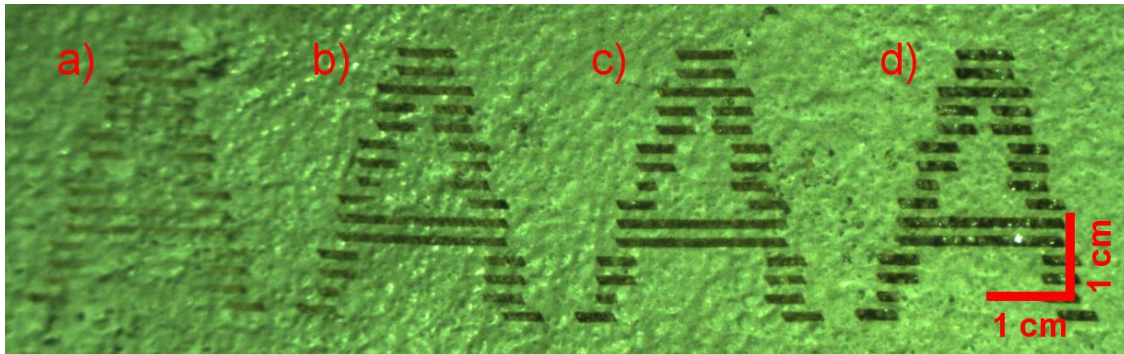


Figura 2: Proceso de calibración empleando la potencia [%] y velocidad [mm/min] de barrido como variables de control. **a)** 50% - 1000 mm/min. **b)** 100% - 1000 mm/min. **c)** 100% - 500 mm/min. **d)** 100% - 50 mm/min.

En los ensayos realizados se utilizó un láser de la marca Neje, modelo N30820 de 450nm y 5.5W. El mismo fue montado sobre un CNC Neje Master S2, el cual es comandado mediante el software LaserGRBL para ejecutar las rutinas de grabado. Como objeto de estudio se utilizaron probetas rectangulares de hormigón H25, sus dimensiones son 17cm x 21cm x 4,5cm de forma tal de optimizar el área de trabajo del CNC.

En las primeras pruebas se atacó las muestras al 50% de la potencia del láser con una velocidad de barrido máxima de 1000 mm/min. Para esta configuración los cambios producidos no son significativos a simple vista, por lo que se aumentó gradualmente la potencia hasta llegar al 100% mientras se mantuvo la velocidad constante.

En las siguientes pruebas se fijó la potencia al 100% mientras se redujo la velocidad de barrido, de esta forma se aumentó la densidad de radiación a la cual se expuso el sustrato. Empleando una velocidad de 500 mm/min aumento el contraste resultante junto a la definición de los trazos realizados sobre el material. Reduciendo este parámetro a 50 mm/min se pudo obtener el máximo contraste al mismo tiempo que se observa una mayor remoción del material en el área tratada.

En cualquier proceso de demarcación el objetivo principal es poder comunicar de forma eficiente determinada información, lo que se logra mediante mensajes cortos y de fácil reconocimiento. De esta forma, un componente fundamental al momento de grabar una superficie de hormigón es garantizar un adecuado nivel de contraste entre la superficie original y aquella atacada por el láser. Para estudiar este aspecto en las muestras tratadas se realizó un script en Matlab®, la rutina desarrollada recorta una sección de interés en la imagen de la muestra, la convierte a escalas de grises y luego realiza un perfil de intensidad a lo largo de toda la región de interés. Los resultados muestran diferencias de intensidades con diferencia de hasta el 68 % entre los valores máximos y mínimos promedio. La imagen se captura con la cámara en modo automático de regulación de intensidad.

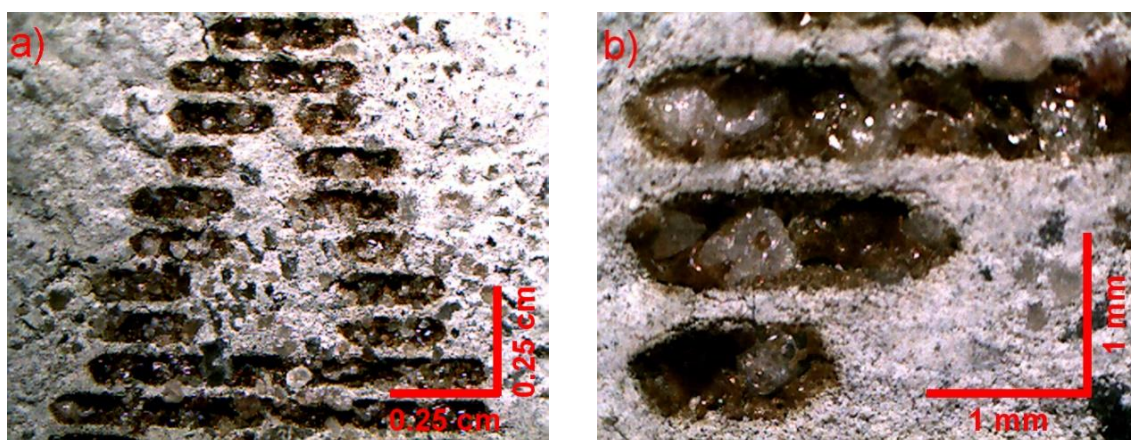


Figura 1: Grabado con dos ciclos de grabado superpuesto al 100% de potencia y una velocidad de barrido de 70 mm/min. **a)** Vista de microscopio x1. **b)** Vista de microscopio x3.

Los resultados obtenidos hasta ahora muestran la capacidad del laser de semiconductor de baja potencia de generar un grabado sobre el hormigón con un excelente nivel de contraste sin afectar notablemente la estructura del material. Estos resultados indicarían que el proceso de grabado podría ser utilizado como método alternativo de demarcación de pavimentos.

Queda por evaluar efectos secundarios como el desgaste de la zona atacada y el aumento o disminución de los coeficientes de rozamiento en condiciones de humedad variables. Además, estudiar la posibilidad de refusión de materiales con el fin de lograr coloración sobre la superficie.

Referencias

- [1] Cao, X.; Jahazi, M.; Immarigeon, J.P.; Wallace, W. A review of laser welding techniques for magnesium alloys. *J. Mater. Process. Technol.* 2006, 171, 188–204. [CrossRef]
- [2] Dubey, A.K.; Yadava, V. Laser beam machining—A review. *Int. J. Mach. Tool. Manu.* 2008, 609–628. [CrossRef]
- [3] Ansari, M.A.; Erfanzadeh, M.; Mohajerani, E. Mechanisms of laser-tissue interaction: II. Tissue thermal properties. *J. Lasers Med. Sci.* 2013, 4, 99–106. [PubMed]
- [4] Seo, Youngjin, Dongkyoung Lee, and Sukhoon Pyo. "High-power fiber laser cutting for 50-mm-thick cement-based materials." *Materials* 13.5 (2020): 1113.
- [5] Lee, Dongkyoung, Youngjin Seo, and Sukhoon Pyo. "Effect of laser speed on cutting characteristics of cement-based materials." *Materials* 11.7 (2018): 1055.
- [6] Lee, Dongkyoung, and Sukhoon Pyo. "Experimental investigation of multi-mode fiber laser cutting of cement mortar." *Materials* 11.2 (2018): 278.



MORTEROS CON ADICIÓN DE FIBRAS RECICLADAS. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO

L. Ceballos⁽²⁾, B. Fulginiti*⁽²⁾, A. Albaretto⁽²⁾, y F. Bossio⁽²⁾

(2) Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): brunofulginiti99@gmail.com

Tópico: T9 Materiales de construcción civil y vial. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

El presente trabajo consiste en el desarrollo de morteros con adiciones de diferentes fibras recicladas, el objetivo del mismo es evaluar las prestaciones que le aportan las fibras seleccionadas y a su vez verificar si es apto para reparaciones de mampostería agrietada y/o de contrapisos de bajas cargas. Se estudiaron diferentes muestras; una de referencia llamada MP, una con fibras recicladas de la industria de la herrería (virutas de acero) con diferentes porcentajes de incorporación, denominados MF; y un mortero con incorporación de fibras recicladas plásticas obtenidas de escobillones en desuso denominado ME. Palabras claves: Morteros – Fibras – Adición – Sustentabilidad.

El presente proyecto apunta a utilizar un mortero con fibras con el fin de emplearlo en aplicaciones que excedan las capacidades convencionales de mampostería o revestimiento. Se concibió con la finalidad de ser utilizado en la reparación de morteros agrietados y/o contrapisos de bajas cargas. Por lo anterior, y tratando de lograr un material de alta resistencia a la tracción que permita cumplir con tales exigencias, se planteó la inclusión de fibras. Las fibras pueden proporcionar una adecuada resistencia mecánica a los esfuerzos internos de la mezcla. Al encontrarse homogéneamente distribuidas dentro de un mortero, constituyen una micro-armadura que, por un lado, se muestra extremadamente eficaz para contrastar el fenómeno de fisuración por retracción y, por otro, confiere a la mezcla una ductilidad que puede llegar a ser considerable en la medida en que sea elevada la resistencia misma de las fibras. A su vez, en consonancia con la tendencia global de la economía circular [1] [2] y en armonía con este enfoque, se pensó este material como un mortero capaz de albergar fibras recicladas.

La solución técnica propuesta es desarrollar morteros con la incorporación de fibras de acero, provenientes de virutas que hoy constituyen un scrap o un residuo de herrerías; con distintos porcentajes, 5% al 20% denominado MF. Se los comparó con un mortero referencia MP y con un mortero con adición de fibras recicladas plásticas provenientes de escobillones fuera de uso, respetando el porcentaje recomendado para fibras comerciales plásticas de características similares, denominado ME.

En todos los casos se utilizó un cemento portland compuesto CPC40 y arenas naturales provenientes de la provincia de Córdoba. La arena utilizada está compuesta por un 40% de arena fina y 60% de arena gruesa; con el propósito de alcanzar la distribución de tamaño de partículas deseada, cuya curva granulométrica se encuentra entre los límites A y B de la norma IRAM 1520 [3]. En la tabla 1 se pueden ver las dosificaciones utilizadas para las diferentes muestras.

Designación	Cemento (gr)	Agregados (gr)	Fibras (gr)	Relación A/C
MP	450	1350	0	0,56
MF5			22,5	
MF7,5			33,75	
MF10			45,00	
MF15			67,50	
MF20			90,00	
ME			3,28	

Tabla 1: Dosificaciones de los morteros

Se evaluaron de todos estos morteros las propiedades en estado fresco mediante el ensayo de consistencia, este fue el parámetro utilizado para dosificar el mortero patrón, de acuerdo a lo establecido

en la Norma IRAM 1570 [4]. La determinación se realizó utilizando el método del escurrimiento en la mesa Flow Table. Manteniendo fijas las cantidades de agregados y cemento, la variable es el agua necesaria para obtener escurrimiento de 210 cm que equivale a una consistencia de 110 %.

Las propiedades en estado endurecido se evaluaron mediante los ensayos de masa, en el que se determina la masa real seca, medidas sobre un volumen constante, utilizando probetas de 4x4x16 cm³. La resistencia a la flexión, mediante ensayos a 7 y 28 días en probetas prismáticas de 4x4x16 cm³ según lo indica la Norma IRAM 1622 [5]. Y la resistencia a Compresión determinadas también a 7 y 28 días en probetas prismáticas cortadas a la mitad ensayadas previamente a flexión según Norma IRAM 1622 [5]. En las figuras 1, figura 2 y figura 3 se presentan las gráficas con los resultados obtenidos de los diferentes ensayos.

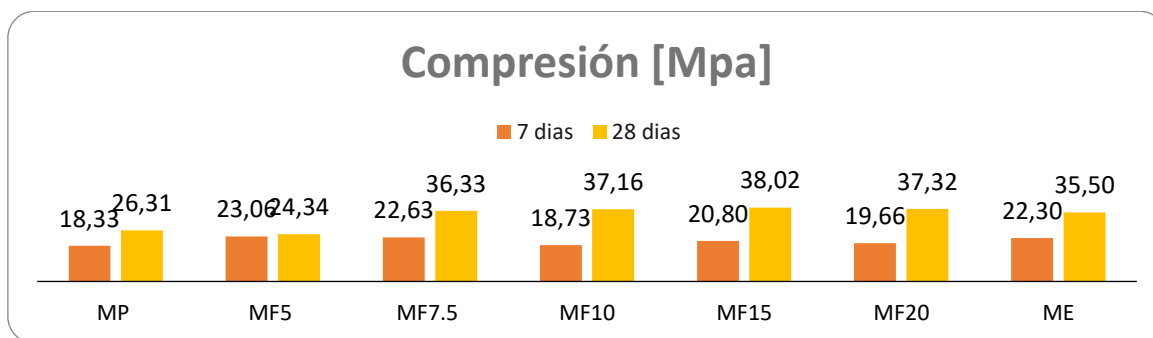


Figura 1: Resultados de ensayos a compresión a 7 y 28 días.

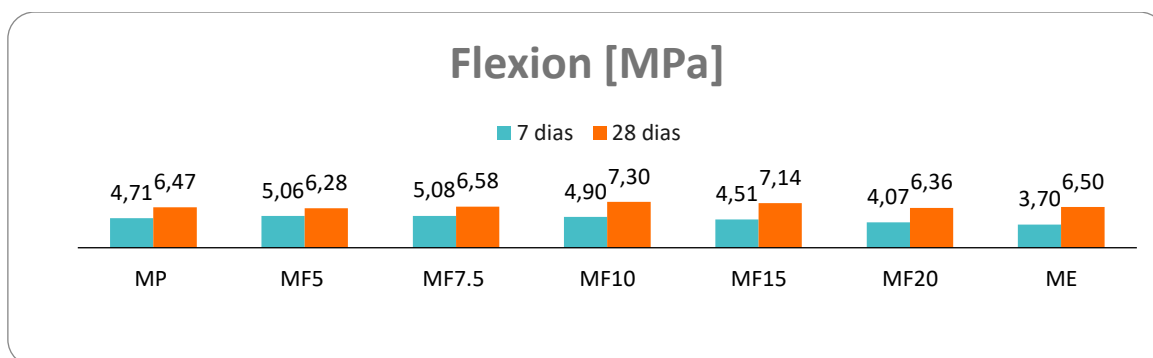


Figura 2: Resultados de ensayos a flexión a 7 y 28 días.

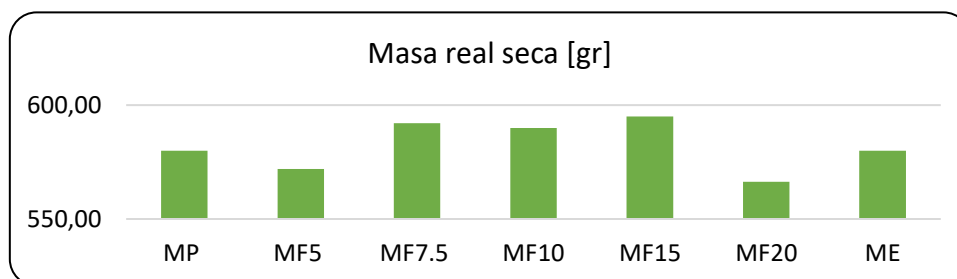


Figura 3: Resultados de masa real seca de las diferentes muestras.

De los resultados obtenidos se puede analizar, en primer lugar, del ensayo en estado fresco que los morteros con fibras de virutas de acero disminuyeron su trabajabilidad respecto del mortero patrón. Esta tendencia no se visualiza en el mortero con fibras plásticas.

En los ensayos en estado endurecido, se observa una mejora generalizada en los resultados de morteros con fibras respecto del mortero patrón. En el ensayo a compresión, en todos los casos fueron superiores las resistencias a 7 y 28 días excepto en el MF5 a 28 días. Los ensayos a flexión por el contrario presentaron mayores variaciones, se puede observar que para los 7 días las muestras MF5, MF7,5 y MF10

superan al MP. En cambio, para el resto de los morteros disminuye. A 28 días se observa un leve aumento de las resistencias en las muestras MF10 y MF15 respecto del MP, el resto de las muestras tienen un comportamiento similar al patrón. Se puede observar que los valores de masa no muestran variaciones considerables, con una variación máxima entre masas extremas del 5% aproximadamente.

Los MF5, MF7.5, MF10, MF20 y ME se clasifican como morteros tipo E de calidad elevada siendo su destino muros portantes y otros usos con mayores requerimientos según Norma IRAM 1676 [6].

Como conclusión, se puede decir, que es viable la utilización de ambos tipos de fibras ya que son químicamente estables y compatibles con la matriz cementicia. Respecto de las características, en algunos porcentajes se observan mejoras en cuanto a la resistencia del mortero, especialmente para las muestras MF10 y MF15. Todos los morteros con fibras cumplen con la normativa IRAM 1676, siendo de calidad elevada. Desde el punto de vista de la sostenibilidad, permite reutilizar residuos que hoy debido a que son generados a baja escala no tienen un destino de economía circular definido.

Referencias

- [1] ANDRADA, R.; BARONETTO, C.; POSITIERI, M.; OSHIRO, A. "Estudio de morteros elaborados con agregado de reciclado de residuos de la construcción". 51º Congresso Brasileiro do Concreto, Brasil – ISBN 978-987-21660-3-8. Edición 17. Pp 53-60, (2009).
- [2] ANDRADA, R.; BARONETTO, C.; POSITIERI, M.; OSHIRO, A.; ROMERO A; BORIONI, C. "Uso de cenizas de cáscaras de girasol y maní como adición en morteros". Anais do 53º Congresso.
- [3] IRAM 1505. Agregados. Análisis granulométrico, 2003.
- [4] IRAM 1570. Morteros para mampostería. Determinación de la consistencia. Método de escurrimiento. 1994
- [5] IRAM 1622. Cemento portland: método de determinación de las resistencias a la comprensión y a la flexión; 2006.
- [6] IRAM 1676. Morteros para mampostería. Clasificación y requisitos. 2012 [2] R.M. German, Sintering, Theory and Practice, 1996, John Wiley and Sons, Inc. (Libro).

CORROSIÓN INDUCIDA POR CARBONATACIÓN EN PROBETAS DE MORTERO Y RELACIÓN ENTRE PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS

J. I. Carricondo^{(1,2)*}, E. D. Gomez^(1,2), S. B. Farina^(1,2,3,4) y G. S. Duffó^(1,2,3,4)

⁽¹⁾ Depto. de Corrosión - Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

⁽²⁾ Instituto de Tecnología J. Sábato – Univ. Nac. de Gral San Martín. (UNSAM)

⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET)

⁽⁴⁾ Escuela de Ciencia y Tecnología - Univ. Nac. de Gral. San Martín (UNSAM)

* juancarricondo@cnea.gov.ar

Tópico: T9 Materiales de construcción, civil y vial. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

El proceso de corrosión de barras de acero inducida por la carbonatación de estructuras de hormigón ha sido estudiado durante por lo menos 40 años. A partir de la medición de parámetros electroquímicos se abordó la influencia de la resistividad de la matriz de poros (electrolito) y la disponibilidad de O₂ en el proceso de corrosión. En el presente trabajo se busca contribuir a la discusión sobre el mecanismo de corrosión inducida por carbonatación estudiando el proceso a partir de barras de acero al carbono en estado activo dentro de probetas de mortero en diferentes ambientes. En particular, se buscaron relaciones entre parámetros electroquímicos tales como E_{corr} y ρ con i_{corr}, que resultan de interés al momento de realizar mediciones en estructuras reales. En particular, la posibilidad de realizar mediciones de ρ sin requerir acceso a la barra de refuerzo simplifica las inspecciones en campo. En el presente trabajo se observó una relación lineal entre i_{corr} y ρ a partir del tercer año de medición, dejando suponer que se está en presencia de un período previo de estabilización del proceso corrosivo.

El proceso de corrosión de barras de acero inducida por la carbonatación de estructuras de hormigón ha sido estudiado durante por lo menos 40 años. Diversos enfoques sobre los mecanismos involucrados buscaron explicar la cinética del proceso [1]. A partir de la medición de parámetros electroquímicos se abordó la influencia de la resistividad de la matriz de poros (electrolito) y la disponibilidad de O₂ en el proceso de corrosión. En particular, se ha considerado que el mecanismo que controla el proceso podría ser la resistividad de la matriz de poros (ρ), conocido como control óhmico. De esta manera se enfocaron en las variaciones de ρ como factor controlante de la conducción iónica necesaria para el proceso de corrosión, mecanismo que se probó incorrecto [2]. Luego, Glass et al. propusieron el mecanismo de control anódico-resistivo, donde la reacción anódica (disolución del Fe) estaría controlada por la resistividad mientras que el proceso de corrosión estaría bajo control anódico; de esta forma la ρ afectaría más a la reacción anódica que a la reacción catódica (reducción del O₂ disponible) [3]. Luego, se propuso la disponibilidad de electrolito en la superficie de la barra como un factor controlante del proceso de corrosión, siendo determinante en este sentido el grado de porosidad del mortero y la saturación de sus poros, involucrando la humedad relativa (HR) del ambiente [4,5].

En el presente trabajo se busca contribuir a la discusión sobre el mecanismo de corrosión inducida por carbonatación estudiando el proceso a partir de barras de acero al carbono en estado activo dentro de probetas de mortero en diferentes ambientes. Se buscó simular diferentes condiciones de exposición de estructuras de hormigón armado, considerando 4 casos, como se detalla en la tabla 1. Una vez que las probetas se expusieron en los diferentes ambientes, se midieron diversos parámetros electroquímicos periódicamente: velocidad de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), flujo de oxígeno (iO₂) y resistividad del mortero (ρ).

Ambientes	Descripción	EN 206-
H98	Humedad del 98%	XC3
SH ₂ O	Sumergido en agua destilada	XC1
LAB	Laboratorio, interior	XC1
AH ₂ O	Alternado de 15 días sumergido en agua destilada y 15 días seco en el	XC4

Tabla 1: Ambientes y clasificación según EN 206-1.

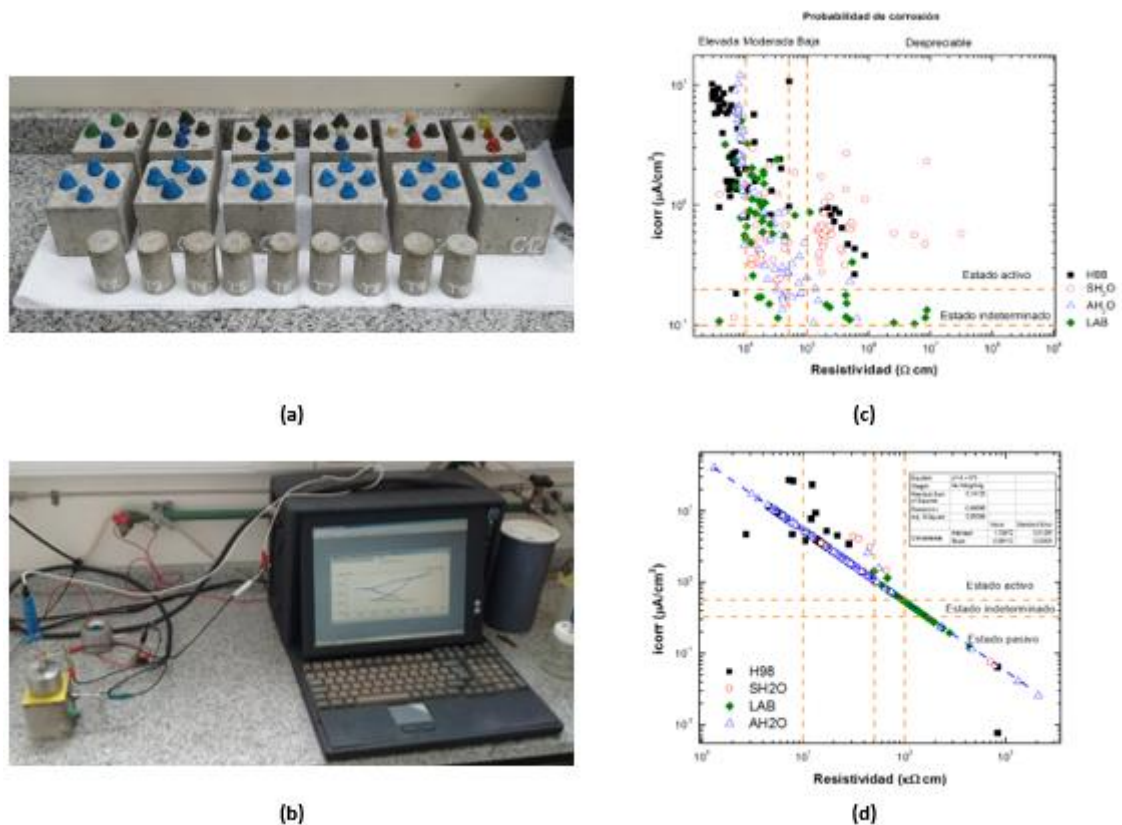


Figura 1: (a) Probetas de mortero y testigos de carbonatación; (b) configuración de medición; (c) relación icorr-resistividad con un año de medición; (d) relación icorr-resistividad del tercer año de medición.

La búsqueda de relaciones entre parámetros electroquímicos tales como E_{corr} y ρ con icorr resulta de interés al momento de realizar mediciones en estructuras reales, aunque no siempre pueden establecerse de manera unívoca [6]. En particular, la posibilidad de realizar mediciones de ρ sin requerir acceso a la barra de refuerzo simplifica las inspecciones en campo. A partir de las mediciones realizadas en el primer año no se comprueba la relación lineal entre icorr y ρ propuesta por Feliu et. al [2] para hormigones carbonatados, según se observa en la Fig. 1c. Luego de 2 años de iniciado el proceso de corrosión inducida por carbonatación, se observan modificaciones en las relaciones entre los diferentes parámetros electroquímicos medidos. Siguiendo este análisis, al tomar los valores de icorr y ρ para el tercer año de medición se observa una correlación lineal entre ambos parámetros coincidente para las 4 condiciones ambientales estudiadas (Fig. 1d). Esta relación reviste interés ingenieril ya que permitiría determinar valores de icorr en estructuras reales expuestas a corrosión inducida por carbonatación a partir de la medición de la resistividad del hormigón, con un muy bajo error relativo.

Referencias

- [1] M. Stefanoni, U. Angst, B. Elsener, *“Corrosion rate of carbon steel in carbonated concrete – A critical review”*, Cement and Concrete Research 103, 2017, 35–48.
- [2] S. Feliu, J.A. Gonzalez, S. Feliu, C. Andrade C., *“Relationship between conductivity of concrete and corrosion of reinforcing bars”*, Br. Corros. J. 24, 1989, 195–198.
- [3] G.K. Glass, C.L. Page, N.R. Short, *“Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars”*, Corros. Sci. 32, 1991, 1283–1294.
- [4] M. Stefanoni, *“The corrosion of steel in near-neutral porous media - Corrosion rate in carbonated concrete”*, ETH Zurich, 2018.
- [5] M. Raupach, *“Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete - Part I”*, Materials and Structures 29, 1996, 174-184.
- [6] G. Duffó, E. Gomez, D. Vázquez (2018), *“Revisiting the Effect of the Corrosion Potential, the Matrix Resistivity and the Oxygen Availability on the Corrosion Rate of Steel Bars Embedded in Mortar”*, Journal of Scientific and Engineering research 5, 2018, 221-232.



CARACTERIZACION DE HORMIGONES REFORZADOS CON FIBRAS DE ACERO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

E. D. Gomez* ^(1,2,3), **D. Monetti** ⁽⁴⁾, **J.I. Carricondo** ^(1,3), **D. R. Vazquez** ^(1,3), **R. Zerbino** ^(4,5,6) y **G. S. Duffo** ^(1,3,6)

- (1) Departamento de Corrosión, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), San Martin, Buenos Aires, Argentina.
- (2) Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrarias, Universidad Católica Argentina (FICA-UCA), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
- (3) Instituto de Tecnología Jorge Sábato, Universidad Nacional de San Martin (ITJS-UNSAM), San Martin, Buenos Aires, Argentina.
- (4) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de la Plata (FI-UNLP), La Plata, Prov. de Buenos Aires, Argentina.
- (5) Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT), La Plata, Buenos Aires, Argentina.
- (6) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): enzogomez@cnea.gov.ar

Tópico: T9 Materiales de construcción civil y vial. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

La utilización de fibras en hormigón (HRF) ha demostrado tener múltiples beneficios [1]. La presencia de fibras metálicas (acero) afecta a las mediciones de resistencia eléctrica en hormigones [2,3]. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de uso recurrente para caracterizar, en términos de corrosión, al hormigón que protege a las armaduras. Además, la EIS aparece como una alternativa para caracterizar contenidos y distribución de fibras metálicas en el hormigón [3]. Este trabajo presenta resultados de la evaluación de la EIS como técnica para reconocer diferentes contenidos de fibras en HRF.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) potenciostática permite medir la resistencia a la circulación de una corriente alterna generada por la variación sinusoidal de un potencial eléctrico dentro de una amplitud definida. Al tratarse de una espectroscopia, la técnica aplica un potencial alterno a diferentes frecuencias y registra una impedancia, que tiene una componente real (resistiva) y una componente imaginaria (reactiva), para cada frecuencia aplicada. La EIS caracteriza la variación de las componentes de la impedancia para un rango de frecuencias previamente establecido [4].

Para evaluar la sensibilidad de esta técnica, se fabricaron 4 prismas de hormigón, de 150x130x600 mm, con diferentes dosajes de fibras de acero: 0 kg/m³ (HC), 20 kg/m³ (HRF20), 40 kg/m³ (HRF40) y 60 kg/m³ (HRF60). Se utilizó un hormigón H30 con relación agua-cemento (a/c) de 0,46 y tamaño máximo de agregado grueso de 26,5 mm. Las probetas fueron instrumentadas con electrodos embebidos de acero inoxidable (AISI 304L - Austenítico), en formato de barra (EIB) y de placa (EIP), y con electrodos de referencia sólidos embebidos de tipo metal/óxidos metálicos (ER). Los electrodos fueron recubiertos parcialmente con pintura epoxi con dos objetivos: delimitar el área de contacto con la matriz cementicia en el interior de la probeta y aislar la superficie del metal en la zona donde el electrodo emerge del hormigón. La geometría de las probetas y la posición de los electrodos se muestran en la Figura 1.a.

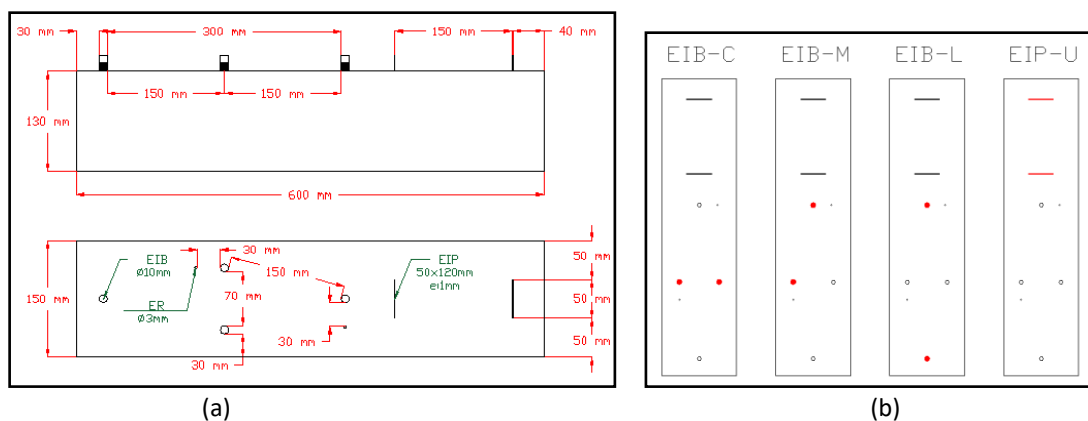


Figura 1: Esquemas de probetas e instrumentación. **(a):** Características geométricas. **(b):** Configuraciones evaluadas.

Se ejecutaron EIS potenciostáticas barriendo frecuencias desde 0,05 a 100000 Hz y se establecieron 24 configuraciones diferentes de ensayos combinando 4 configuraciones de electrodos (EIB-C, EIB-M, EIB-L y EIP-U), mostradas en la Figura 1.b, 3 configuraciones de conexión (ORW, ORC y RCC) y 2 configuraciones de técnica electroquímica (Amplitud de alternancia de potencial de 5mV y 30 mV). Las mediciones se realizaron utilizando potenciostatos/galvanostatos GAMRY REFERENCE 600 y GAMRY INTERFACE 1010.

A modo de ejemplo, la Figura 2, representa resultados obtenidos sobre todas las probetas con una configuración (EIB-L-ORC-30mV) en donde la técnica muestra sensibilidad para registrar el contenido de fibras del hormigón. La Figura 2.a muestra la medición sobre las probetas. La figura 2.b muestra la superposición de diagramas de Nyquist (componente real vs componente imaginaria) de las mezclas analizadas. Las Figura 2.c y la Figura 2.d muestran, respectivamente, los diagramas de Bode (Resistencia vs frecuencia) de las componentes reales (resistiva) e imaginarias (reactiva) dentro del rango de frecuencias evaluado.

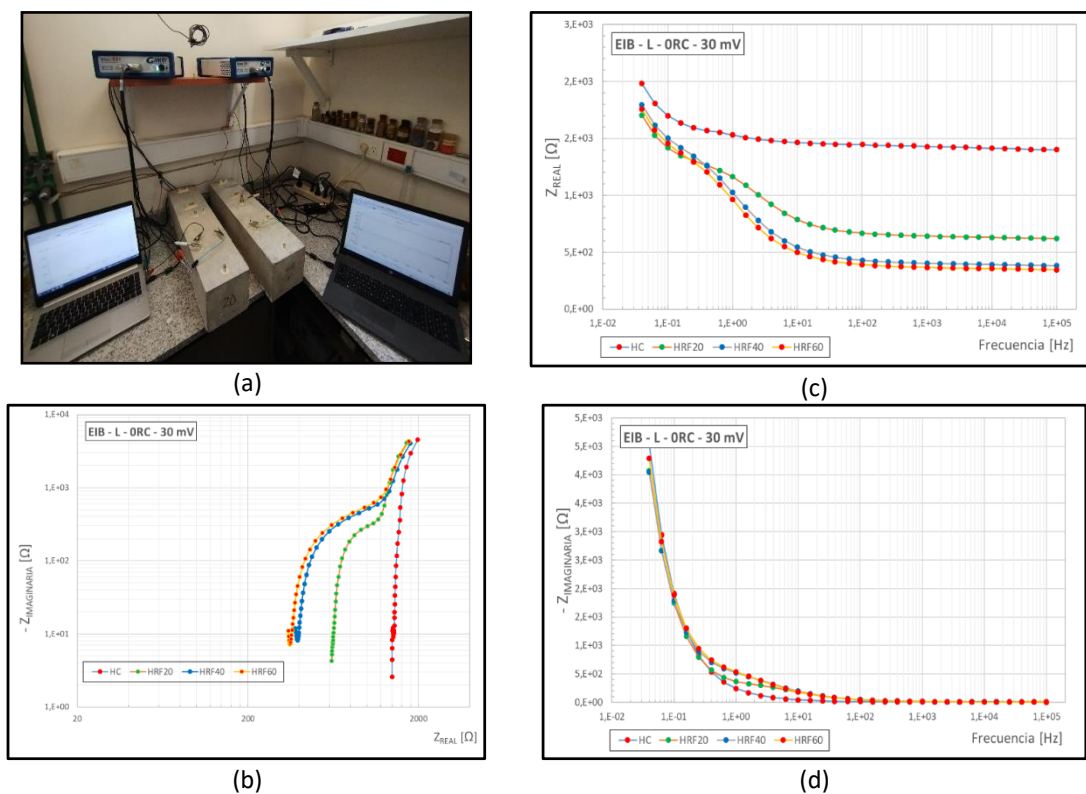


Figura 2: Resultados obtenidos sobre todas las probetas con la configuración “EIB-L-ORC-30mV”. **(a):** Medición en laboratorio. **(b):** Diagramas de Nyquist. **(c):** Diagramas de bode de componentes reales **(d):** Diagramas de bode de componentes imaginarias.

Del análisis de estos resultados surge que, si bien la componente imaginaria se ve levemente afectada en un rango de frecuencias (entre 0,3 y 100 Hz), el principal impacto se puede notar en el valor de la componente real. La presencia de fibras provoca valores de componente real menores en todo el rango de frecuencias evaluado y altera su patrón de variación, particularmente entre 0,3 y 100 Hz, en comparación con el patrón de la probeta sin fibras. Como tendencia general, se nota que cuanto mayor es el contenido de fibras, mayor es la reducción del valor de la componente real y más afectado se ve su patrón de variación. Esto queda en evidencia al observar como los diagramas de Nyquist se desplazan hacia menores resistencias (hacia la izquierda y arriba) cuando el contenido de fibras aumenta en el HRF.

La evaluación de configuraciones y sensibilidad de la técnica EIS para reconocer diferentes contenidos de fibras indicó que:

- 1- Hay configuraciones que muestran mayor sensibilidad. Al evaluar la configuración "EIB-L-ORC-30mV" se verificó la capacidad de la EIS para detectar el contenido de fibras de acero en una masa de hormigón.
- 2- Las componentes reales (resistiva) de la impedancia mostraron mayor sensibilidad ante la presencia y el contenido de fibras. Las componentes imaginarias mostraron poca sensibilidad. Las principales alteraciones se registraron en el rango de frecuencia entre 0,3 y 100 Hz.
- 3- No se observaron efectos significativos asociados a la amplitud de variación del potencial y la geometría de los electrodos.

Referencias

- [1] R. Zerbino, "*Hormigón reforzado con fibras*", 2022, AATH Serie Hormigones Especiales.
- [2] T. O. Mason, M. A. Campo, A. D. Hixson, L. Y. Woo, "*Impedance spectroscopy of fiber-reinforced cement composites*", *Cement & Concrete Composites* 24, 2002, 457–465.
- [3] C. G. Berrocal, K. Hornbostel, M. R. Geiker, K. Lundgren, I. Löfgren y D. G. Bekas, "*Electrical resistivity measurements in steel fibre reinforced cementitious materials*", *Cement and concrete composites* 89, 2018, 216-229.
- [4] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, "*Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*", 2005, Wiley.

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOARCILLAS SOBRE LA RESISTENCIA AL ENVEJECIMIENTO Y ESTABILIDAD AL ALMACENAMIENTO DE ASFALTOS MODIFICADOS CON CAUCHO RECICLADO DE NFU

F.I. Ortiz de Zárate^{*(1,2)}, **I. Zapata Ferrero**⁽²⁾, **M.E.V. Hormaiztegui**⁽³⁾, **S.A. Regenhardt**⁽¹⁾, **H.G. Botasso**⁽²⁾ y **C.I. Meyer**⁽¹⁾

(1) Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Colectora Ruta Nac. NC168 km 0, Paraje El Pozo, Santa Fe, Argentina.

(2) Centro de Investigaciones Viales (LEMaC), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, CIC – PBA, Av. del Petróleo Argentino 417, Berisso, Argentina.

(3) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, CIC – PBA, Av. del Petróleo Argentino 417, Berisso, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): fortizdezarate@fiq.unl.edu.ar

Tópico: T9 Materiales de construcción civil y vial. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Este trabajo analiza las ventajas de utilizar nanoarcillas como un aditivo complementario en asfaltos modificados con caucho reciclado de neumático fuera de uso (NFU). Se modificaron asfaltos con 20% de caucho y hasta 5% de nanoarcillas. Las muestras fueron sometidas a dos tratamientos de envejecimiento diferentes, y caracterizadas por ensayos reométricos, ensayo de estabilidad al almacenamiento y resistencia al envejecimiento. Los resultados muestran que la adición de nanoarcillas aumentó la resistencia al envejecimiento termo-oxidativo y al daño UV de los asfaltos analizados, gracias a sus propiedades de barrera y absorbanza-reflectancia UV. Además, se mejoró significativamente la estabilidad al almacenamiento.

La modificación de asfalto con caucho reciclado de NFU presenta numerosos beneficios: mejora la resistencia de los pavimentos a la falla por ahuellamiento y fatiga, además de tener importantes ventajas económicas y ambientales. Sin embargo, tanto el asfalto como el caucho están expuestos a la degradación causada por los factores ambientales durante la vida en servicio, y por lo tanto, el desempeño del pavimento se va deteriorando gradualmente. Además, durante el almacenamiento y transporte del asfalto modificado a altas temperaturas puede ocurrir separación de las fases polimérica y asfáltica, lo que representa un grave problema en la práctica industrial. En los últimos años ha crecido el interés por el uso de nanomateriales como modificadores de asfalto, ya que estos pueden brindar interesantes mejoras al desempeño del asfalto cuando son incorporados en bajas concentraciones, y por ello son considerados como aditivos ideales para el desarrollo de una nueva generación de materiales para pavimentación [1]. Específicamente, las nanoarcillas han mostrado un gran potencial como aditivos complementarios en asfaltos modificados con polímero, ya que son capaces de resolver algunas de sus principales limitaciones [2]. En este trabajo se estudió el efecto de la adición de nanoarcillas organomodificadas sobre el desempeño reológico, la resistencia al envejecimiento y la estabilidad al almacenamiento de asfaltos modificados con caucho reciclado de NFU.

En primer lugar, se llevó a cabo la organomodificación de montmorillonita natural (proveniente de Río Negro, Argentina) mediante un procedimiento de intercambio catiónico con cloruro de benzalconio, con el fin de mejorar la compatibilidad nanoarcilla-asfalto. La montmorillonita organomodificada (OMMT) fue caracterizada por análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y ensayo de absorción de humedad. Seguidamente se modificó asfalto base de dos tipos, CA-20 y CA-30, con un 20% p/p de caucho reciclado de NFU (malla 35) y contenidos de hasta 5% de OMMT, utilizando un dispersor de alta velocidad de corte a 3000 rpm y 170 CC durante 2 h. Los asfaltos modificados obtenidos se sometieron a dos tratamientos de envejecimiento diferentes: a) el ensayo de horno rotativo de película delgada (ensayo *RTFOT*, ASTM D2872), el cual simula el envejecimiento termo-oxidativo a corto plazo del asfalto; y b) un procedimiento de envejecimiento UV en laboratorio que simula el daño producido por la exposición del pavimento a radiación solar durante 1 año en servicio, llevado a cabo en una cámara de envejecimiento acelerado. Las muestras así obtenidas fueron caracterizadas por diferentes ensayos reométricos: barridos de temperatura y frecuencia, *creep*-recuperación (ensayo *MSCR*, AASHTO T350), y barrido de amplitud lineal (ensayo *LAS*, AASHTO TP101). La tendencia a la separación de fases se analizó

luego de una simulación en laboratorio de condiciones de almacenamiento según ASTM D7173. Los cambios químicos causados por los distintos mecanismos de envejecimiento se analizaron por FTIR.

La caracterización de la OMMT por TGA permitió verificar la presencia del surfactante orgánico en la estructura de la nanoarcilla. Se registró una eficiencia del intercambio catiónico del 80%. Los ensayos de absorción de humedad indicaron que la hidrofobicidad de la nanoarcilla incrementó significativamente gracias al proceso de organomodificación. Los resultados de barridos de temperatura sobre los asfaltos modificados mostraron una importante mejora de la resistencia al ahuellamiento gracias a la adición de nanoarcilla. La OMMT incrementó la recuperación elástica y disminuyó la deformación permanente de las muestras, lo cual también beneficia la resistencia a la falla por ahuellamiento. Los resultados de ensayos LAS indicaron que la adición de nanoarcilla puede contribuir al incremento de la vida a fatiga del asfalto en hasta 250%. Los índices reológicos de envejecimiento muestran que la adición de OMMT protegió al asfalto de la degradación causada por los dos principales mecanismos de envejecimiento que afectan a pavimentos: termo-oxidativo y UV, y que el efecto protector de la nanoarcilla es más importante frente al envejecimiento termo-oxidativo. Por su parte, los análisis FTIR sugieren que la presencia de la nanoarcilla desaceleró el avance de los procesos de oxidación del asfalto gracias a sus propiedades de barrera, y también contribuyó a prevenir la pérdida de fracciones volátiles durante el ensayo RTFOT. Además, se observó que la nanoarcilla protege a las partículas de caucho de la degradación UV gracias a sus propiedades de absorbancia y reflectancia. En relación a la estabilidad al almacenamiento, las mediciones de punto de ablandamiento mostraron que la adición de nanoarcilla disminuyó la diferencia de punto de ablandamiento entre los extremos del tubo de ensayo a menos de 2,2 CC (Figura 1). Esto representa un valor aceptable según ASTM D5976, lo cual permite afirmar que la adición de nanoarcilla puede resolver el problema de separación de fases en asfaltos modificados con caucho reciclado de NFU.

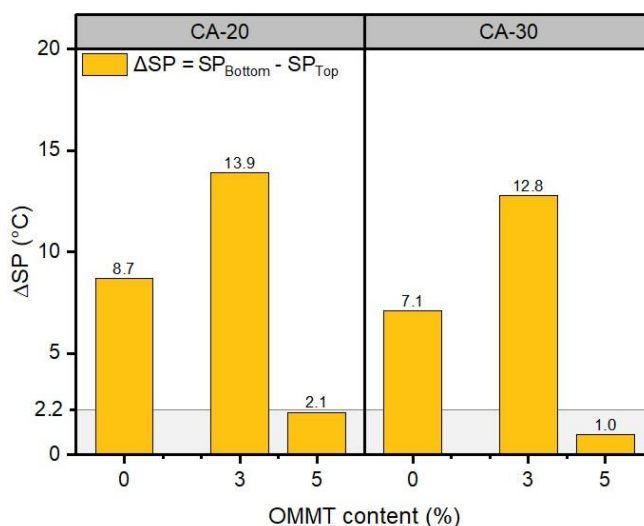


Figura 1: Diferencia de punto de ablandamiento (ΔSP) entre los extremos del tubo de ensayo de estabilidad al almacenamiento (ASTM D7173) de muestras con diferentes contenidos de OMMT.

Los resultados de este trabajo indican que la montmorillonita organomodificada presenta gran potencial para ser utilizada como aditivo complementario en asfaltos modificados con caucho reciclado de NFU, ya que: i) puede resolver el problema de separación de fases que afecta a estos ligantes, eliminando así una barrera que limita su aplicación en la industria, y ii) protege a las moléculas de asfalto y las partículas de caucho de los dos principales mecanismos de envejecimiento (termo-oxidativo y UV), extendiendo la vida en servicio del pavimento.

Agradecimientos: Los autores desean agradecer especialmente al Ing. Maximiliano Bonazzola (DiyET, Dirección Provincial de Vialidad, Santa Fe) por las mediciones de punto de ablandamiento, y al Ing. Federico Yabale (Lab. de Caracterización de Partículas, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral) por su colaboración con el tamizado de las nanoarcillas.

Referencias

- [1] P. Caputo, M. Porto, R. Angelico, V. Loise, P. Calandra, C. Oliviero Rossi, Bitumen and asphalt concrete modified by nanometer-sized particles: Basic concepts, the state of the art and future perspectives of the nanoscale approach, *Advances in Colloid and Interface Science* 285, 2020, 102283. (Paper).
- [2] Z. Tan, J. Wang, Z. Shi, Laboratory investigation on effects of organic montmorillonite on performance of crumb rubber modified asphalt, *Journal of Central South University*, 27(12), 2020, 3888–3898. (Paper).

DESEMPEÑO DE MEZCLAS ASFÁLTICAS RETARDANTE DE LAS FISURAS REFLEJAS ELABORADAS CON ALTO CONTENIDO DE POLVO DE NFU

A. Segura^{*(1)}, **G. Botasso**⁽²⁾, **B. Raggiotti**⁽¹⁾, **I. Zapata**⁽²⁾, **O. Rebollo**⁽²⁾, **F. Vázquez**⁽¹⁾

(1) Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) LEMaC. Centro de investigaciones viales, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, Calle 60 y 124, Berisso, Buenos Aires, Argentina.

[*asegura@frc.utn.edu.ar](mailto:asegura@frc.utn.edu.ar)

Tópico: T9 Materiales de construcción civil y vial. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado

El mejor desempeño de las capas asfálticas en las intervenciones de rehabilitación en pavimentos, tiene el objetivo de retrasar la aparición de fisuras y prolongar su vida útil. Para ello existen diferentes alternativas constructivas en las cuales se utilizan distintos materiales. Es por esto, que para evaluar la capacidad de aportar a dicha situación y contribuir a un mayor reuso de neumático fuera de uso (NFU), se ha valorado el desempeño de diferentes mezclas elaboradas con alta tasa de NFU frente a sollicitaciones dinámicas. El mismo, permitió la comparación entre ellas y estimar cuál presenta mejores prestaciones para dicho uso.

Introducción

Una mezcla para retardo de fisura en la rehabilitación de pavimentos, deberá ser capaz de disipar las tensiones generadas deformándose y admitiendo una mayor cantidad de ciclos de carga hasta la rotura sin perjudicar otras características. En la presente investigación, para estudiar esto, se han evaluado el desempeño de diferentes mezclas asfálticas elaboradas con un mayor porcentaje de NFU en el ligante asfáltico y creciente discontinuidad granulométrica. Esto es para, además de dotar al ligante base de mejores características al igual que la mezcla, también lograr una mayor utilización de NFU.

Materiales y métodos

Los materiales utilizados para el desarrollo experimental, han sido polvo de caucho de NFU, ligante asfáltico convencional y modificado (AM3) y agregados. El NFU se obtuvo del pasante del tamiz NC25, es decir 0,7 mm.

El ligante asfáltico en el que se realizó la incorporación del NFU fue caracterizado, de acuerdo a la norma IRAM 6835 (2020) [1], como un CA-30. Los tres fueron ensayados a penetración, punto de ablandamiento (PA) y viscosidad rotacional a 60 °C, 135 °C y 170 °C. La incorporación del polvo de NFU fue realizado por vía húmeda, mediante un dispersor.

Los agregados utilizados para la elaboración de las diferentes mezclas estudiadas son de tamaños 0:3, 0:6 y 6:12. Estos agregados se utilizaron para la conformación de las diferentes mezclas para luego ser evaluadas. Estas, surgieron como consecuencia de las experiencias realizadas y la bibliografía, siendo una Arena Asfalto (AA), un Microconcreto discontinuo en caliente (MAC) y una del Manual de empleo de caucho de NFU en mezclas bituminosas [2] denominada CEDEX. Luego se fabricaron probetas Marshall de cada una de las siete mezclas, para la determinación de los parámetros mecánicos y volumétricos. La valoración de la propagación de la fisura se realizó sobre probetas rectangulares de 30 cm de largo, 10 cm de ancho, 5 cm de espesor y una entalladura en la parte inferior representando una fisura existente. Las mismas fueron obtenidas cortando las del ensayo de ahuellamiento, Figura 1a, y la metodología se hizo a través del modelo de reflejo de fisuras con equipo de cargas cíclicas (MR) LEMaC, que fue evaluado y utilizado por Delbono (2014) [3]. Esta utiliza el equipo de módulo dinámico, Figura 1b, descrito en la UNE EN 12697-26 (2006) [4], adaptándolo al denominado Módulo de Rigidez (MR). Este también se utilizó en la determinación del módulo en las mismas. En la Figura 1c, se observa el inicio de la fisura en una de las mezclas estudiadas.



Figura 1: a) Corte de probetas. b) Equipo de módulo. c) Ensayo e inicio de fisura.

Resultados

Los resultados de los ensayos de los asfaltos se muestran en la Tabla 1 y en la Tabla 2 los obtenidos en las mezclas.

Ligante/Ensayo	Penet. [0.1 mm]	PA [°C]	Visc. 60 °C [dPa.s]	Visc. 135 °C [mPa.s]	Visc. 170 °C [mPa.s]
CA30	60	48	3450	503	-
CA30+24%NFU	28	67	-	10459.4	2200
AM3	52	76	-	-	580

Tabla 1: Resultados de ensayos en los ligantes asfálticos

Mezcla/Ensayo	Ligante [%]	Densidad [Kg/dm ³]	Vacíos [%]	(filler/asfalto)/vacíos. (f/a)/v [%]	Módulo [MPa]	Ciclos a rotura
AA CA30	6.8	2.378	3.73	40.4	3249	390
AA AM3	6.8	2.363	3.53	42.7	1703	412
AA NFU	9.0	2.311	2.51	44.3	2314	956
MAC AM3	5.0	2.398	4.11	27.7	2436	2470
MAC NFU	8.0	2.358	2.84	24.3	3445	5244
CEDEX AM3	5.0	2.331	5.17	11.0	1315	93
CEDEX NFU	8.0	2.228	6.86	5.0	2173	295

Tabla 2: Resultados de ensayos y determinaciones en las mezclas asfálticas

Con los valores de la Tabla 2 se realizaron los gráficos de relación entre la cantidad de ciclos a rotura, la relación (filler/asfalto)/vacíos y módulo. Estos se observan en la Figura 2a y 2b respectivamente.

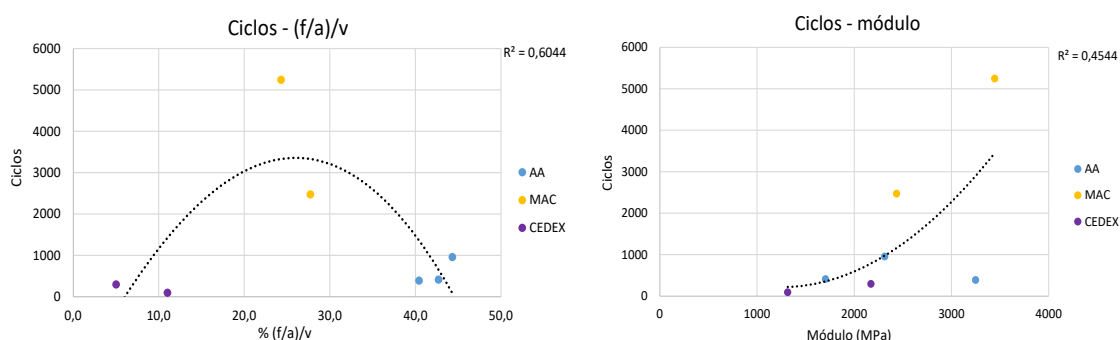


Figura 2: a) Gráfico cantidad de ciclos a rotura y porcentaje de (f/a)/v. b) Gráfico cantidad de ciclos a rotura y módulo.

En la AA se observa que la con NFU presenta un valor menor de densidad y vacíos, respecto de las otras dos mezclas AA.

En los MAC las densidades se encuentran cercanas entre el AM3 y NFU, siendo levemente inferior la mezcla con NFU, y los vacíos de éste último es menor. Esto se estima que esté relacionado con su estructura granular permitiendo alojar el NFU sin disipar la energía de compactación y también por el mayor porcentaje de ligante.

El MAC NFU admitió el mayor número de ciclos hasta la rotura respecto de todas las otras mezclas y para cada grupo de mezclas, la que fue elaborada con NFU resistió mayor cantidad de ciclos para alcanzar la rotura. Las tres mezclas estudiadas la AA, MAC y CEDEX presentan una discontinuidad creciente. En la Figura 2a se observa una tendencia a una mayor cantidad de ciclos a rotura para un entorno del 25% de la relación $(f/a)/v$. Asimismo, la Figura 2b muestra que los ciclos tenderían a un aumento con el incremento del módulo de la mezcla. Estos desempeños están asociados a la mayor capacidad elástica que presenta el ligante con NFU, las densidades, vacíos y estructura granular de las distintas mezclas.

Conclusiones

- Todas las mezclas elaboradas con CA30+24NFU presentan mayor cantidad de ciclos para la rotura respecto a las otras mezclas.
- Entre las mezclas AA, MAC y ESPAÑA elaboradas con CA30+24%NFU, se observa un incremento de vacíos, una creciente discontinuidad granulométrica y una mayor proporción de vacíos respecto a la cantidad de mastic, respectivamente. Asimismo, el MAC NFU es la que más ciclos admitió hasta llegar a la rotura. Se estima que un aumento de la cantidad de vacíos que contengan un mastic asfáltico más elástico, colabora a resistir más ciclos de carga. Esto último se considera que sucede hasta cierto incremento de vacíos o relación $(f/a)/v$, ya que en CEDEX y AA la cantidad de ciclos es menor.
- La mayor cantidad de ciclos con el incremento del módulo, puede deberse a que las tensiones se distribuyen en una superficie mayor, generando así una menor concentración de éstas en la fisura inducida.

Referencias

- [1] IRAM 6835 (2020). Asfaltos para uso vial. Clasificación por viscosidad – Requisitos. Asphalt for pavements. Classification by viscosity. Requirements. Instituto argentino de normalización y certificación. Argentina. pp 12.
- [2] Manual de empleo de caucho de NFU en mezclas bituminosas. (2007). Centro de estudios y experimentación de obras públicas (CEDEX). Ministerio de Medio ambiente y de Fomento de España. Madrid, España. ISBN: 978-84-7790-450-2. pp 63.
- [3] Delbono, L. (2014). Tesis doctoral: Estudio de grillas poliméricas en sistemas anti-reflejo de fisuras bajo sollicitaciones dinámicas. Edutecne, La Plata, Buenos Aires, Argentina. ISBN: 978-987-1896-38-7. pp 414.
- [4] UNE EN 12697-26 (2006). Método de ensayo para mezclas bituminosas en caliente. Rigidez. Test methods for hot mix asphalt. Stiffness. Asociación española de normalización y certificación. España. pp 26.

Materiales para Aplicaciones en Energía, Salud y Medio Ambiente



ESTUDIOS IN VITRO DE LA INTERACCIÓN DE CÉLULAS MADRE CON SUPERFICIES DE IMPLANTES DENTALES DE TITANIO.

Kohan, Juliana¹; Blasetti, Nahuel²; Mayocchi, Karina²; Lemos, Adriana¹; Kang, Kyung¹; Llorente, Carlos¹

(1) LIMF, Centro asociado CICPBA, Facultad de Ingeniería-Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

(2) LBMB, Facultad de Odontología-Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): kohanjuliana@alu.ing.unlp.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

Con el propósito de conseguir una rápida y excelente calidad de osteointegración, distintos métodos de modificación de superficies son aplicados en implantes dentales de titanio. Dichos tratamientos buscan la estimulación de la osteogénesis mediante diferenciación de las células madre mesenquimales (CMM) a células osteoblásticas, para contribuir a la disminución de la tasa de fracaso de implantes por enfermedades periimplantarias. Dentro de los tratamientos superficiales se encuentran: granallado, anodizado por plasma químico, y tratamiento alcalino. Se estudió su influencia en la adhesión y cobertura superficial, mediante cultivos de CMM, en medio de cultivo DMEM-F12 suplementado con SFB al 10% y antibióticos. Se caracterizaron las superficies mediante SEM. Se evidenció adhesión y cobertura superficial.

Se ha puesto mucho esfuerzo en el diseño y proceso de fabricación de implantes, sobre todo desde la ingeniería de superficies, que permitan una mayor aceleración y robustez del proceso de osteointegración. En los últimos años, se han desarrollado múltiples recubrimientos y tratamientos superficiales con el fin de estimular la osteogénesis mediante la diferenciación de las células madre mesenquimales (CMM) a células osteoblásticas. No obstante, existe disparidad en cuanto a los efectos de las características superficiales generadas por los recubrimientos o tratamientos superficiales en la adhesión y la diferenciación de CMM hacia células osteoblásticas [1].

Las características superficiales del material tienen gran influencia en la interacción del implante con el organismo. Existen métodos de modificación de superficie realizados para mejorar las características del titanio como biomaterial aumentando su bioactividad, lo cual refiere a interacciones o efectos que los materiales ejercen sobre las células con el fin de conducir o activar las células hacia respuestas o comportamientos específicos. Particularmente en los implantes dentales, dicho comportamiento refiere a la adhesión y actividad celular, es decir, proliferación, diferenciación y producción de matriz extracelular, orientando a lograr la osteointegración del implante. Se define la adhesión celular a la superficie del implante como el primer paso fundamental a ocurrir en las funciones biológicas para el desencadenamiento de un mecanismo de osteointegración, que se logra gracias a la actividad celular desarrollada en la superficie [2]. Las propiedades de la superficie como la composición química, topografía (rugosidad), carga superficial, energía superficial y mojabilidad, tienen influencia en la respuesta biológica de un material implantado, por lo tanto, dichas características deberán ser modificadas mediante tratamientos superficiales. [2-4].

En el presente trabajo se analizó la adhesión y cobertura de superficies de titanio c.p. grado 4 con diferentes tratamientos superficiales. Las superficies estudiadas fueron: granallado con partículas de fosfato de calcio (B) y anodizado por plasma químico con previo granallado con partículas de fosfato de calcio (BAPQ). Las superficies B y BAPQ fueron sometidas a un tratamiento alcalino en NaOH (BNa, BAPQNa). En la figura 1 se observan las superficies de estudio.

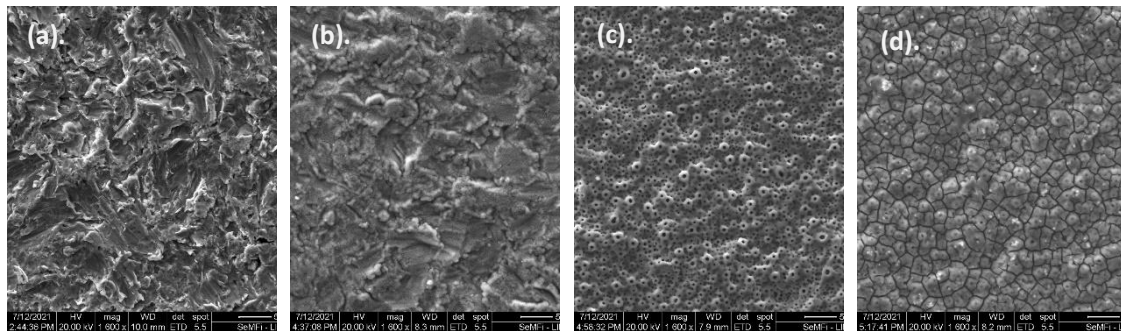


Figura 1: Superficies de estudio: (a). B (b). BNa (c). BAPQ (d). BAPQNa. Las superficies de estudio presentan diferencias topográficas debido a los distintos métodos de modificación superficial realizados.

Se estudió la adhesión sobre las superficies de forma *in vitro*, realizado en cultivos de CMM durante 48 horas en una atmósfera controlada de 37°C, 5%CO₂ y 95% aire. Posteriormente, se caracterizaron las superficies mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis (SEM-EDS).

Como resultados se evidenció adhesión y cobertura en todas las superficies. Sin embargo, como se observa en la **Figura 2**, las superficies B y BNa presentaron mayor adhesión celular sobre la superficie en comparación con las superficies BAPQ y BAPQNa.

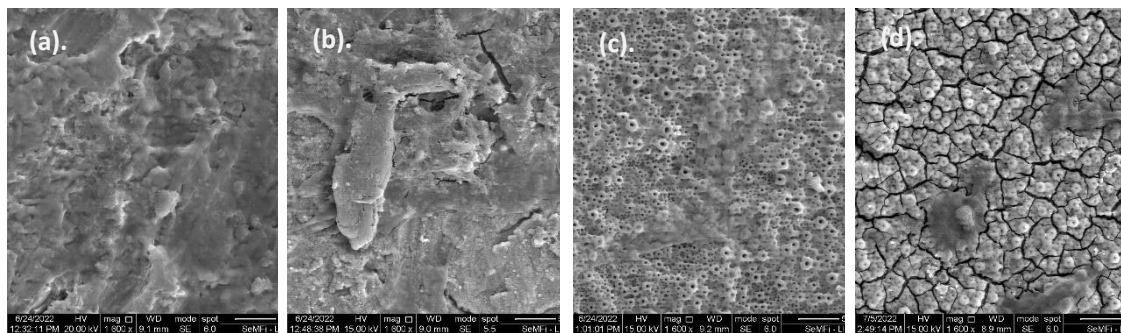


Figura 2: Células adheridas sobre la superficie. (a). B (b). BNa (c). BAPQ (d). BAPQNa. En todas las superficies se observa adhesión celular. Las muestras BAPQ y BAPQNa presentan menor cantidad de células adheridas, encontrándose estas de forma aislada sobre la superficie y siendo posible observar en gran parte de la imagen la superficie base de estudio.

Del ensayo EDS, se obtuvo información semi cuantitativa de la química superficial. En la **Tabla 1**, se observa que la superficie tratada con NaOH (BNa), tuvo mayor presencia de los elementos Ca, Na y P, en comparación con la muestra no tratada (B). Esta variación podría ser producto de diferencias en la matriz extracelular entre ambas superficies.

B	Superficie	48 horas	BNa	Superficie	48 horas
	wt%	wt%		wt%	wt%
C	-	44,6	C	-	28
Ti	91,8	37,7	Ti	58,9	27,4
O	8,44	16,5	O	38,46	35,3
Cl	-	0,4	Cl	-	3,4
Na	-	0,3	Na	1,7	4,2
Ca	0,12	0,1	Ca	0,85	1,3
P	0,35	0,2	P	-	0,1
S		0,2	S	-	0,1
Mg	-	-	Mg		0,1

Tabla 1. Resultados composicionales semi cuantitativos de las superficies B y BNa. Se compara en las tablas la diferencia composicional entre una superficie tratada con NaOH (BNa) y una superficie sin tratamiento en NaOH (B).

Se concluye que el tratamiento superficial realizado sobre la superficie del implante tendrá gran influencia en la adhesión celular. La célula tendrá mayor afinidad por la superficie dependiendo de las propiedades de esta, siendo posible el desarrollo de métodos de modificación de superficie a fin de lograr un aumento de la adhesión superficial, etapa fundamental para lograr finalmente una mejora en la osteointegración, por lo tanto, el éxito de los implantes dentales.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la empresa KINETICAL SRL por brindar los insumos para la realización del presente trabajo.

Referencias

- [1] R. Olivares-Navarrete, S.L. Hyzy, D.L. Hutton, C.P. Erdman, M. Wieland, B.D. Boyan, Z. Schwartz. *Biomaterials* 31 (2010).
- [2] C. E. Misch, *Implantología contemporánea*, España: Elsevier mosby, 2009.
- [3] C. Wen, "Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials," 2015.
- [4] D.M. Dohan Ehrenfest, P.G. Coelho, B.-S. Kang, Y.-T. Sul, T. Albrektsson. *Classification of osseointegrated implant surfaces: materials, chemistry and topography. Trends in Biotechnology* 28(4) (2009).

NITRURO DE BORO HEXAGONAL (hBN) PARA PROTECCIÓN DE LITIO METÁLICO EN BATERÍAS DE LITIO

J. Brizuela^(1,2), **G. Peñaranda**⁽¹⁾, **M. Otero**^(1,2), **M. V. Bracamonte**^(1,2), **A. C. Calderón**^(1,2), **E. P. M. Leiva**^(1,3) y **D. E. Barraco**^(1,2)

(1) Laboratorio de Energías Sustentables (LaES), Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG) - CONICET, Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(3) Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC) - CONICET, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Medina Allende y Haya de la Torre, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): jbrizuela@mi.unc.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud, y ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

El litio es un material prometedor para su uso como ánodo en baterías debido a su alta densidad energética. La principal limitante de su aplicación es su elevada reactividad con los electrolitos orgánicos. En este trabajo proponemos la protección de litio metálico con láminas 2D de nitruro de boro hexagonal (hBN). A partir de los resultados obtenidos, encontramos notables mejoras en el rendimiento y vida útil de las baterías con ánodos de litio metálico protegidos. A su vez mostramos la importancia de la presencia de defectos en el hBN para el transporte de Li en este sistema.

Las baterías de litio metálico presentan una alta densidad energética, debido a su gran capacidad teórica (3860 mAh/g) y bajo potencial de reducción, de -3,04 V en comparación con el electrodo de hidrógeno estándar. Por esta razón, se las considera como el componente fundamental de la nueva generación de baterías [1]. Sin embargo, el litio metálico, empleado como ánodo, puede reaccionar con los electrolitos orgánicos presentes en la batería, provocando i) una deposición inhomogénea (formación de dendritas), ii) pérdida de capacidad con el ciclado y iii) problemas de funcionamiento (fallas y rupturas) [2]. En el peor de los casos, estas reacciones pueden causar combustión y/o explosión por lo que éstos son los principales aspectos a resolver para la comercialización de este tipo de baterías.

Actualmente existen diversas estrategias [3] que proponen solucionar estos problemas, siendo particularmente atractiva la modificación de la interfaz electrodo-electrolito con materiales 2D que posean una alta estabilidad electroquímica y estructural [4]. En particular, el nitruro de boro hexagonal (hBN), con una estructura similar a la del grafeno, pero donde los átomos de carbono son sustituidos por átomos de boro y nitrógeno intercalados, presenta propiedades favorables para contener mecánicamente la formación de dendritas y favorecer la deposición homogénea de litio [5]. Asimismo, es conocida la presencia de defectos (de borde o vacancias atómicas) en láminas 2D producidas por exfoliación que, en principio, permitirían la difusión de pequeños iones como el Li⁺, con una permeabilidad iónica proporcional a la densidad de defectos en la lámina.

En este trabajo se estudió la protección de litio metálico con láminas de hBN por métodos experimentales y computacionales. Experimentalmente, se exfolió hBN para obtener láminas 2D que fueron depositadas por drop-casting sobre la superficie de un ánodo de litio metálico. Posteriormente se realizó una caracterización estructural extensiva del sistema mediante diversas técnicas fisicoquímicas, que permitieron confirmar: la exfoliación del hBN (Raman), la presencia de hBN exfoliado en la superficie del Li metálico y la presencia de enlaces Li-B, Li-M (XPS), la efectividad del hBN como prevención de formación de dendritas (EIS y SEM). Para evaluar la performance en la disolución y deposición de litio en electrodos modificados con h-BN se realizaron repetidos ciclos de carga y descarga a una corriente constante (ciclado galvanostático) de 20 mA/cm² (1,67 C). Se utilizaron celdas simétricas (iguales electrodos) de litio prístino, Li/Li, y litio protegido con hBN, Li@hBN/Li@hBN, utilizando como electrolito una solución de LiTFSI 1M en DOL:DME. Complementariamente, se analizó este sistema a través de simulaciones utilizando la teoría del funcional de densidad electrónica (DFT), que tienen en cuenta las interacciones mecano-cuánticas a nivel atómico. Se utilizó el software Quantum Espresso con el esquema de celda repetida para poder emular el sistema macroscópico. Se calcularon energías de exfoliación, de litación y barreras de activación, estas últimas mediante el método de la banda elástica (NEB).

En la figura 1 se presentan los resultados del ciclado galvanostático comparando litio metálico (en negro) y protegido con hBN (naranja). Se pueden observar dos grandes diferencias entre ambos sistemas, la primera relacionada con el sobrepotencial necesario para la deposición/disolución de Li (~ 0.25 V para Li/Li y ~ 0.10 V para Li@hBN/Li@hBN) y la segunda con la ciclabilidad de las celdas. En ambos casos, mejores resultados fueron obtenidos con la modificación superficial de nitruro de boro, indicando una mejora de la estabilidad operacional del ánodo.

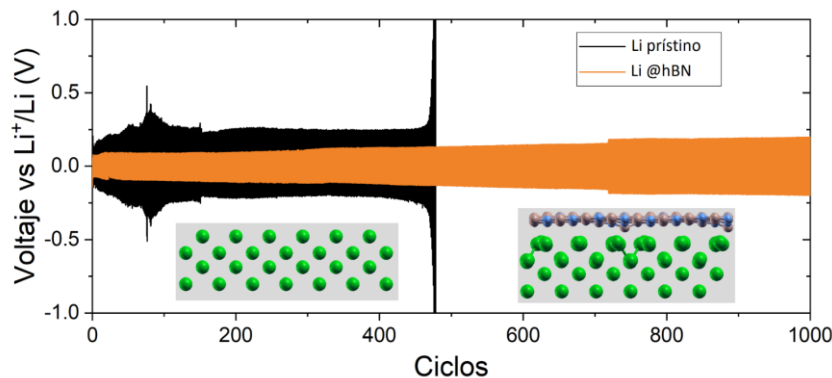


Figura 1: Ciclos de carga y descarga a corriente constante (20 mA/cm^2) para el litio protegido (naranja) y sin proteger (negro). Abajo del gráfico se muestra un esquema del litio metálico sin proteger (izquierda), y el protegido (derecha) donde los átomos de Li, B y N se representan en verde, azul y beige, respectivamente.

En los cálculos computacionales se analizaron distintas estructuras con el objetivo de comprender los posibles procesos de difusión de átomos de Li a través de la interfaz modificada, así como su interacción con el litio metálico y la influencia de la presencia de defectos en el hBN exfoliado (slabs). En particular se consideró: hBN bulk, láminas unidimensionales (slabs) de hBN, slabs de hBN con defectos tipo vacancias y defectos de borde (tipo escalón). A su vez se evaluaron los slabs mencionados sobre una capa de Li cristalino de 4 átomos de espesor, para simular el electrodo protegido. Con cálculos de relajación estructural, se logró comprender la geometría de los slabs (con y sin defectos) y cómo interactúan con el litio metálico. Utilizando NEB se estudió la difusión de los átomos de Li a través de los slabs, observando que la misma es favorable sólo con la presencia de vacancias.

Simulando los slabs sobre Li metálico se pudo comparar sus energías de exfoliación (que mide el costo energético de separar un slab del Li metálico). La energía de exfoliación de un slab perfecto de hBN sobre Li metálico es de $0,014 \text{ J/m}^2$, mientras que para la vacancia de un boro este número aumenta un 300 % y para un defecto de borde (tipo escalón) el aumento es de 540 % con respecto al slab sin defectos. Esto indica que la presencia de defectos favorece la adhesión del hBN al litio metálico, además de reaccionar con el mismo formando especies Li-N y Li-B (observadas previamente en las muestras, por XPS).

Los resultados obtenidos del modelado computacional reproducen correctamente las características estructurales del sistema estudiado, observadas experimentalmente. Asimismo, se justifica la exfoliación del hBN para mejorar la adhesión al Li metálico.

Agradecimientos: Este trabajo utilizó recursos computacionales del CCAD-UNC (<https://ccad.unc.edu.ar/>), que forma parte del SNCAD-MinCyT, Argentina. Las mediciones de Raman, SEM, DRX y XPS fueron realizadas en LAMARX (<http://lamarx.famaf.unc.edu.ar/>), FaMAF - UNC. El Lic. Brizuela agradece a CONICET por su beca doctoral y el Dr. Otero a FONCYT por la financiación del proyecto 2020-SERIEA-02139.

Referencias

- [1] Lin, D., Liu, Y., & Cui, Y. (2017). Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature nanotechnology*, 12(3), 194-206.
- [2] Cheng, X. B., Zhang, R., Zhao, C. Z., & Zhang, Q. (2017). Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review. *Chemical reviews*, 117(15), 10403-10473.
- [3] Yang, H., Guo, C., Naveed, A., Lei, J., Yang, J., Nuli, Y., & Wang, J. (2018). Recent progress and perspective on lithium metal anode protection. *Energy Storage Materials*, 14, 199-221.
- [4] Xu, R., Cheng, X. B., Yan, C., Zhang, X. Q., Xiao, Y., Zhao, C. Z., ... & Zhang, Q. (2019). Artificial interphases for highly stable lithium metal anode. *Matter*, 1(2), 317-344.
- [5] Yan, K., Lee, H. W., Gao, T., Zheng, G., Yao, H., Wang, H., ... & Cui, Y. (2014). Ultrathin two-dimensional atomic crystals as stable interfacial layer for improvement of lithium metal anode. *Nano letters*, 14(10), 6016-6022.

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE ESTRUCTURAS POROSAS DE TITANIO

S. Cantero*⁽¹⁾, **C. Roure**⁽¹⁾, **J. C. Jauregui**⁽¹⁾, **P. Lerman**⁽²⁾ y **R. Lucci**⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) MAHLE Argentina S.A., Bv. Sta. Fe 2350, Rafaela, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico: scantero@frc.utn.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

El aflojamiento y desprendimiento de implantes óseos afecta a millones de personas en el mundo y suele estar vinculado a problemas de unión superficiales implante-hueso. Sin embargo, es frecuente que esto ocurra debido a un detrimento de la estructura ósea contigua al implante por un fenómeno conocido como apantallamiento de tensiones. En este trabajo, se desarrolla un proceso pulvimetalúrgico, por Gel-Casting y sinterización, para obtener estructuras porosas de titanio con rigidez similares al hueso. Se estudia su módulo elástico según el nivel de porosidad que poseen y se las compara con distintas estructuras óseas que posee el cuerpo humano.

Es conocido, que para el tratamiento de discontinuidades, defectos o problemas degenerativos óseos se utilizan implantes. Éstos, deben estar compuestos por elementos biocompatibles, que posean propiedades químicas y mecánicas correctas para ser utilizados en el cuerpo humano [1].

Un problema asociado con el uso de metales en implantología, es la rigidez excesiva que presentan en relación con el hueso; en donde, por ejemplo, la rigidez de prótesis de titanio llega a ser entre 3 y 10 veces mayores [2]. Debido a esta diferencia, las tensiones son soportadas por el elemento con el módulo de elasticidad más alto, este fenómeno se conoce como "Stress-Shielding". Este fenómeno causa la continua degradación ósea debido a la falta de actividad; conllevando al desarrollo de enfermedades como la osteoporosis [3].

La rigidez del Ti puede reducirse mediante la adición de elementos de aleación, la modificación de la estructura metalográfica o la generación de estructuras porosas [4, 5]. La introducción de poros en el titanio permite disminuir su módulo de elasticidad aproximándolo a los valores encontrados en los huesos. Además, la porosidad, favorece la vascularización y transporte de productos metabólicos fundamentales en la formación del tejido óseo [3].

En este trabajo se desarrollan estructuras porosas en base a una técnica de gel-casting y sinterización de polvos de hidruro de titanio (TiH₂) y resina acrílica (AR) [6]. Se fabrican muestras con 3 % (3R), 6 % (6R), 9 % (9R) y 12% (12R) de AR en peso y el restante lo conforma el TiH₂.

Se mide la porosidad de cada tipo de muestra mediante microscopía óptica y análisis de imagen. Se capturan imágenes con un aumento de 100x en tres áreas diferentes para cada muestra. Se utiliza un microscopio óptico Olympus acoplado a una cámara Motic de 5,0 Mpx. El estudio cuenta con la ayuda de un analizador de imágenes programado en Matlab (The MathWorks Inc., vR2017a). Luego, se ensayan mecánicamente, mediante ensayo de compresión según la norma ASTM E9-89a en una máquina universal INSTRON con un módulo de carga de 1000 kg, para poder calcular el módulo elástico (rigidez) de cada una de las muestras. Todos los resultados se procesan mediante análisis estadístico descriptivo, empleando el software Minitab 18 (Minitab LLC., v18.1, EE. UU.).

Los resultados correspondientes a los ensayos de compresión se detallan en la tabla 1. Se puede observar que los valores obtenidos del módulo de elasticidad para estas estructuras se asemejan al hueso trabecular, el cual ronda entre 1 y 10,5 GPa [7].

Muestra	N	Valor medio [GPa]	CV	Mín.	Máx.	Rango
3R	20	7,36	22,5	5,45	9,84	4,39
6R	20	6,41	12	5,33	7,82	2,5
9R	20	5,65	12,1	4,23	6,7	2,47
12R	12	5,67	22,7	4,21	7,77	3,57

Tabla 1: Propiedades mecánicas post sinterización.

La fig. 1 muestra los resultados del ensayo de compresión en función de la porosidad media para cada tipo de muestra. Se aprecia una disminución de la rigidez a medida que aumenta la porosidad de la estructura. La misma decae un 30 % al aumentar la porosidad de la estructura de un 11 % a un 44 %.

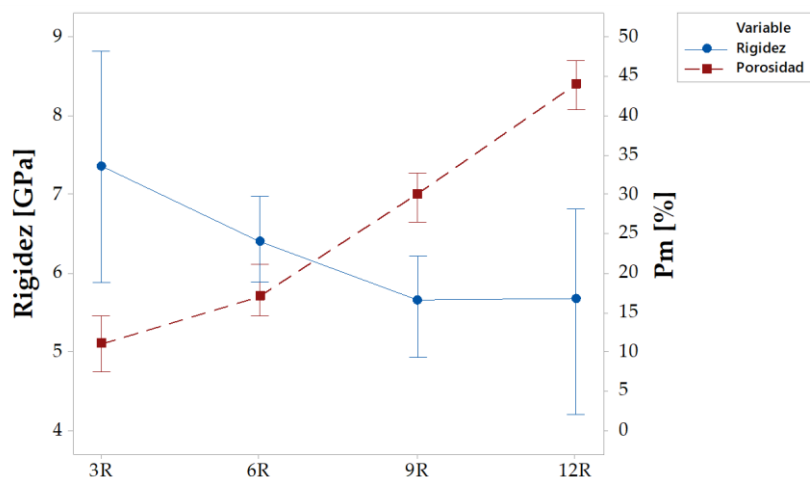


Figura 1: Gráfico de rigidez en función de la porosidad media.

Se puede concluir que es posible reducir la rigidez de una estructura metálica de titanio mediante la introducción de poros en su estructura. La técnica de gel-casting y sinterización demuestra ser adecuada para lograr este cometido. Los valores de rigidez medidos, se asemejan a los correspondientes de una estructura ósea trabecular; por lo que es posible aplicar estas estructuras para el reemplazo, o tratamiento de estos tipos de tejidos óseos.

Agradecimientos: a la Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional de Córdoba, quien nos enmarca en sus proyectos y por brindarnos sus instalaciones. También, al Laboratorio de Materiales y Tecnologías de la Universidad Nacional de Córdoba, constituido por los Doctores Carlos Oldani, Luciano Grinschpun y Matías Schneider. Además, agradecer al Dr. Adrián Boccardo, quien brindó el aporte de sus conocimientos en el desarrollo de la programación para el análisis digital de imágenes.

Referencias

- [1] Tengvall O.; Lundström I.; Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants. *El Sevier* 1989, 10, 166-175.
- [2] Oldani C.; Dominguez A. Simulación del comportamiento mecánico de un implante de cadera, *Anales del XV Congreso SABI 2005*, Paraná, Entre Ríos, Argentina, september of 2005.
- [3] Cantero, S.M.; Roure, C.A. Fabricación Y Caracterización De Estructuras De Titanio Porosas. Degree thesis, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina, 2017.
- [4] Rack, H.; Qazi, J. Titanium alloys for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng.* 2005, 26, 1269-1277.
- [5] Oldani, C. El camino del titanio como material de reemplazo óseo; *Revista Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* 2014, 1, 67-70.
- [6] Cantero, S. M., Oldani, C. R., & Lucci, R. O. (2019). Desarrollo de Estructuras Porosas de Titanio para Implantes Biomédicos Obtenidas por Gel-casting y Sinterización. *AJEA (Actas De Jornadas Y Eventos Académicos De UTN)*, (4). <https://doi.org/10.33414/ajea.4.379.2019>.
- [7] Caeiro, J.R., González, P., & Guede, D. (2013). Biomecánica y hueso (y II): ensayos en los distintos niveles jerárquicos del hueso y técnicas alternativas para la determinación de la resistencia ósea. *Revista de Osteoporosis y Metabolismo Mineral*, 5(2), 99-108. <https://dx.doi.org/10.4321/S1889-836X2013000200007>.

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MONOCRISTALES DE CuZnAl PARA APLICACIONES ELASTOCALÓRICAS

G. Castro^(1,2), **F. De Castro Bubani**^{(1,2)*}, **A. Tolley**^{(1,2)*},

(1) Departamento de Física de Metales, Comisión Nacional de Energía Atómica, CONICET*, Centro Atómico Bariloche, Avenida Ezequiel Bustillo 9500, 8400, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

(2) Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Avenida Ezequiel Bustillo 9500, 8400, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): geronimo.castro@ib.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medioambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de un posgrado (doctorado).

La creciente demanda de refrigeración y calefacción de ambientes e instalaciones impone un desafío para la sociedad moderna que debe afrontarse con la mayor presteza. Los sistemas que hacen uso de materiales calóricos han mostrado ser una opción prometedora para afrontar el problema citado, pues permiten alcanzar rendimientos termodinámicos altos, evitando a su vez el uso de gases contaminantes. Ante este panorama, destacan las aleaciones monocristalinas de CuZnAl, pues estas prometen buenas propiedades mecánicas y elevados rendimientos. Se presenta el método de crecimiento de monocristales de CuZnAl y distintos métodos de caracterización para su aplicación en sistemas de calefacción elastocalóricos.

Los materiales calóricos, esto es, aquellos en los que se desarrolla un cambio de temperatura por la introducción de un campo externo, se vuelven sumamente prometedores como posible reemplazo de las tecnologías de compresión de vapor [1]. En particular, los desarrollos basados en materiales elastocalóricos, en donde se induce una transformación martensítica (esto es, no difusiva) por la aplicación de tensiones mecánicas, han sido identificados como las alternativas más prometedoras en este sentido. Las aleaciones con memoria de forma (SMAs, por sus siglas en inglés) son un tipo de material elastocalórico, en ellas es posible producir esta transformación de fase no difusiva, bien por temperatura o por la introducción de tensiones mecánicas. Si bien las SMAs más investigadas son las de NiTi, con las que se han construido y caracterizado prototipos de bombas de calor de una o varias etapas [4-5], se propone la utilización de aleaciones con memoria de forma de CuZnAl monocristalinas como elementos activos en bombas de calor. Estas aleaciones no sólo son de menor costo, sino que presentan una tensión aproximadamente constante durante la transformación y una histéresis de transformación muy pequeña, lo que podría resultar en un alto rendimiento termodinámico. Si bien estos materiales han sido estudiados extensamente desde hace varias décadas, el interés de los mismos como materiales elastocalóricos es más reciente.

Para este trabajo, se preparó una aleación de $\text{Cu}_{68,6}\text{Zn}_{14,8}\text{Al}_{16,6}$ (%wt) de concentración electrónica $e/a = 1,48$, con una temperatura específica de transformación martensítica teórica de OCC. La temperatura M_s se seleccionó sabiendo que, para aplicaciones en bombas de calor, la temperatura de transformación debe ser menor que la temperatura de trabajo del dispositivo. Se utilizó el modelo de Ahlers [6] para la determinación de la composición de la aleación en relación a una dada temperatura M_s , dado por:

$$M_s = 3280 - 8000(c_{Zn} + f_0 c_{Al}) [K] \quad (1)$$

Con el valor de $f_0 = 1.373$, dado por la corrección de Sade [7]

La aleación se preparó en horno resistivo, encapsulando los elementos puros -pesados con precisión de 0.002g- en atmósfera inerte en tubos de cuarzo. A partir de dicha aleación, se crecieron cuatro clavos presuntamente monocristalinos mediante el método Bridgman-Stockerberg en un horno resistivo móvil de fabricación propia. La orientación de los cristales en relación al eje del clavo se caracterizó mediante la técnica de difracción de Laue retrodispersado en condición de reflexión, utilizando radiación de Cu generada con 30kV.

Para cada clavo, se determinaron las temperaturas de transformación reales y la histéresis térmica del ciclo transformación-retransformación, así como el calor específico a presión constante (C_p) y

el calor latente (L) asociado a la transformación, haciendo uso de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC) en un equipo Q2000 (Texas Instruments).

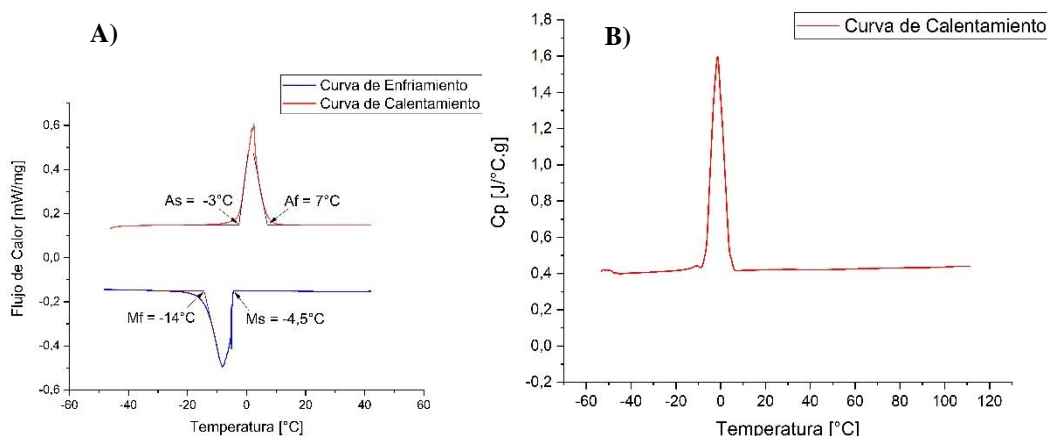


Figura 1: A) Curvas de Enfriamiento y Calentamiento de la Muestra 1 de CuZnAl, medición de DSC. **B)** Curva de Calentamiento de la Muestra 1 de CuZnAl, medición de MDSC.

NC Muestra	Temperaturas de Transformación [C]				Histéresis Térmica (Af - Ms)[C]	Cp (30C) [J/CCg]	Calor Latente (L) [J/g]	ΔT_{ad} [C]
	Ms	Mf	As	Af				
1	-4,5	-14	-3	7	11,5	0,43	6	13,95
2	11	3	12	21	10	0,38	6,8	17,89
3	13	4	9	20	7	0,46	7	15,22
4	13	6	10	18	5	0,38	7,2	18,95

Tabla 1: Resultados de Estudios Calorimétricos para cada Muestra.

Suponiendo que la transformación austenita-martensita es realizable bajo condiciones totalmente adiabáticas, se puede estimar el máximo salto térmico susceptible a ser extraído de la transformación por el cambio de entropía asociado a la misma, de la forma:

$$\Delta T_{ad} = T \cdot \Delta s \cdot Cp^{-1} [^{\circ}C] \quad (2)$$

Dado que el calor entregado por el sistema (dado por $Q = T \cdot \Delta s$) es igual al calor latente de la transformación (L), tenemos que, en las aleaciones preparadas, el máximo salto térmico posible, dado por la ecuación (2), oscila entre los 14 y los 18,9 CC valores de por sí muy altos, y cercanos al límite superior de lo reportado para aleaciones CuZnAl [7]. Sin embargo, sabemos que el salto térmico obtenido en condiciones experimentales distará de este valor, al alejarnos de las condiciones adiabáticas.

Los parámetros termodinámicos asociados a la aleación y su transformación martensítica son críticos a la hora de construir o validar un modelo susceptible de ser utilizado para simulación numérica de un elemento activo elastocalórico. Es por ello que, en relación a la aplicación mencionada, se comenzó con esta vía de trabajo. Por otro lado, es importante destacar la concordancia con valores reportados en la literatura, tanto para valores de Cp, como para el valor de los calores de transformación [7-8]. El corrimiento de la temperatura de transformación martensítica (Ms) del valor deseado (0 C), descartando el error en relación a la pesada de metales puros, puede deberse a varios factores, que van desde una composición de la aleación no uniforme – lo que supone la implementación de tratamientos de homogeneización en trabajos futuros-, hasta el fenómeno de sublimación del Zinc al encapsular la aleación o al exponerla a altas temperaturas.

Se destaca, entonces, lo prometedoras que resultan las aleaciones monocristalinas de CuZnAl en relación a sus aplicaciones elastocalóricas, desde el punto de vista termodinámico.

Referencias

- [1] X. Moya, N.D. Marthur, Caloric materials for heating and cooling, *Science* 370, 2020, 797-803. (Paper).
- [2] J. Tusek, K. Engelbrecht, et al., A regenerative elastocaloric heat pump, *Nature Energy*, 1,2016, 1-6. (Paper).
- [3] R. Snodgrass, D. Erickson, A multistage elastocaloric refrigerator and heat pump with 28K temperature span, *Scientific Reports* 9, 18532, 2019. (Paper).
- [4] M. Ahlers, On the stability of the martensite in β - Cu Zn alloys, *Scripta Met.* 8-3, 1974, 213- 216. (Paper).
- [4] M. Sade, *Fatiga y Transformación Martensítica en Monocristales de CuZnAl*, UNCuyo - Instituto Balseiro, 1985. (Tesis Doctoral).
- [6] S. Qian et al, Elastocaloric effect in CuAlZn and CuAlMn shape memory alloys under compression. *Phil. Trans. R. Soc. A* 374: 20150309, 2016. (Paper).
- [7] L. Mañosa et al. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Applied Physics Letters* 103, 211904, 2013. (Paper).

DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE SÍNTESIS SOL GEL, Y MODELADO NEUTRÓNICO DE MATERIALES COMBUSTIBLES CON ABSORBENTES QUEMABLES

A. Fernandez Zuvich*^(1,2), **A.M. Bevilacqua**⁽¹⁾

(1) Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Centro Atómico Bariloche (CAB), S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

(2) Extensión Áulica Bariloche, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, F. de Newbery 111, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): afz@cab.cnea.gov.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de uranio con gadolinio y erbio como absorbente quemable (AQ). Las muestras fueron sintetizadas por un método innovador llamado Desnitración Termoquímica (DTQ), el cual permite obtener óxidos nanométricos a partir de una solución de precursores. La morfología y nanoestructura de los materiales obtenidos fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Transmisión (TEM) y Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS). Estos materiales se modelaron y simularon con TRITON para evaluar el quemado en conjuntos combustibles homogéneos de un reactor como el CAREM-25.

Debido a la necesidad de mitigar el cambio climático, se buscan soluciones que puedan dar una respuesta inmediata. En este contexto, la energía nuclear ha cobrado mucha relevancia ya que es una poderosa herramienta para afrontar esta problemática. Dentro de ésta, se encuentran los Reactores Modulares Pequeños (Small Modular Reactors, SMRs), los cuales son una excelente alternativa para producir energía sin emisiones de gases de efecto invernadero [1]. El diseño argentino de SMR se basa en el prototipo llamado CAREM-25. Este prototipo utiliza gadolinio como AQ para controlar la reactividad inicial del reactor.

En este trabajo se presenta un resumen de la tesis doctoral, en la cual, se desarrolló y optimizó un método de síntesis denominado "Desnitración Termoquímica (DTQ)" que permite obtener óxidos mixtos nanoestructurados de uranio y el AQ. En estos casos el AQ se encuentra en solución sólida ocupando posiciones sustitucionales en la red tipo fluorita del dióxido de uranio (UO₂) (Figura 1 (a)).

La DTQ es un método de síntesis en vía húmeda, en el cual se parte de una solución en medio ácido de los precursores. Este método está enmarcado dentro de la química "verde o sostenible" ya que se realiza a baja temperatura, en aire y a presión atmosférica, por lo que se lo propone como una opción a los métodos tradicionales para obtener dióxido de uranio (UO₂) en un único paso e incorporar de manera homogénea el absorbente quemable (AQ) al material combustible nuclear [2]. Debido a su eficacia, también se utilizó la DTQ para la obtención de óxidos de actínidos y lantánidos o mezcla de ellos con diferentes elementos que cumplan alguna función deseable en el material. Se obtuvo una gran variedad de materiales combustibles de uranio y torio con diferentes absorbentes quemables como gadolinio, erbio y samario como por ejemplo: UO₂, U₃O₈, (U,Gd)O₂, (U,Gd)₃O₈, (U,Er)O₂, ThO₂ y (Th,Sm)O₂ entre otros. También se sintetizaron combustibles tolerantes a accidentes simulados (ATFs), utilizando cerio como reemplazo del uranio, y combustible gastado simulado (SIMFUEL) correspondiente al de la Central Nuclear Embalse (CNE). Aprovechando su versatilidad, también se lo utilizó para realizar en un único paso el acondicionamiento e inmovilización – en una matriz de vidrio alúminoborosilicato – de residuos líquidos de nivel alto simulados (RLNAs).

Debido a la influencia de algunos parámetros como la morfología, estructura cristalina, tamaño de partícula y composición sobre las propiedades fisicoquímicas y comportamiento de los materiales a alta temperatura, fue necesario caracterizarlos minuciosamente. En la Figura 1 se muestran algunas caracterizaciones realizadas a una muestra de combustible nuclear con gadolinio como AQ, de composición: U_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-δ} (UGd-10), con diferentes técnicas como difracción de rayos X (XRD) (Figura 1

(a)), microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopía de RX de dispersión en energía (SEM-EDS) (Figura 1 (b)) y microscopía de transmisión (TEM) entre otras (Figura 1 (c)).

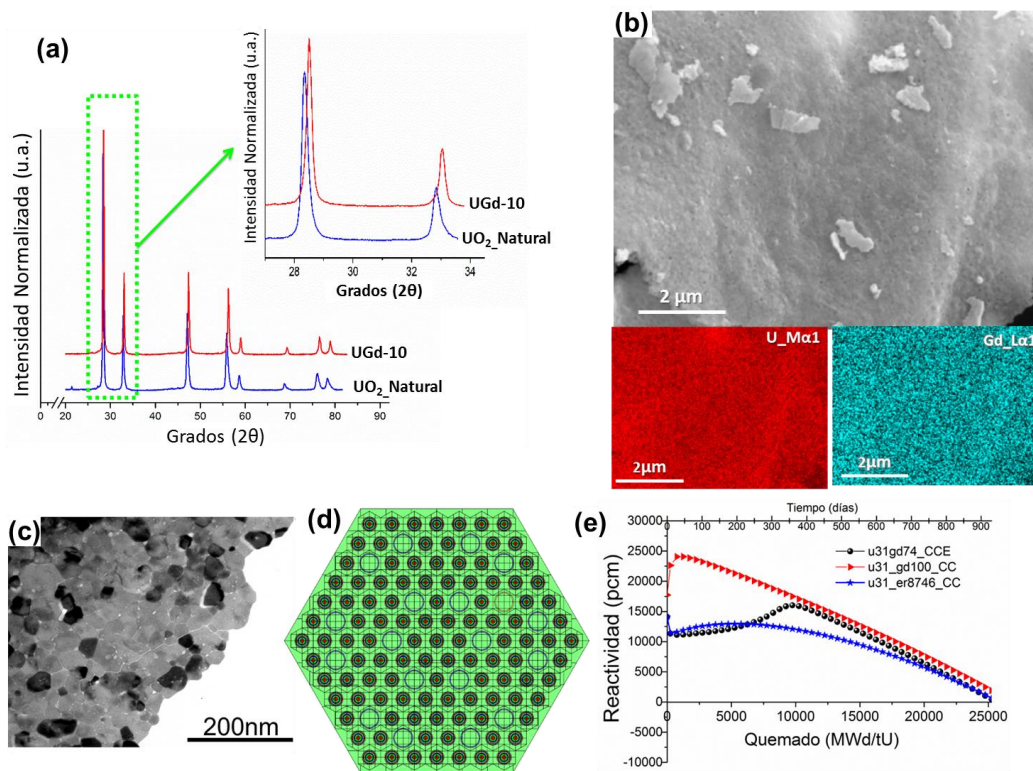


Figura 1: (a) Difracción de rayos X, (b) micrografía SEM-EDS y (c) TEM (campo claro) de la solución sólida $U_{0,9}Gd_{0,1}O_{2\delta}$ (UGd-10). (d) Modelo de conjunto combustible homogéneo y (e) Simulación de la Reactividad vs Quemado del material combustible nuclear con gadolinio o erbio como absorbentes quemables.

Finalmente, en la tesis se presenta un estudio sobre la reactividad del CAREM-25 utilizando la secuencia de cálculo de celda TRITON del código SCALE 6.2.4 [3]. Para estos cálculos, se modelaron diferentes configuraciones de los conjuntos combustibles para simular el comportamiento durante el quemado de los materiales combustibles sin y con absorbentes quemables.

Como parte de los resultados se propone un conjunto combustible homogéneo y, además, se evalúa el uso de Er como AQ y un absorbente mixto de gadolinio y erbio en solución sólida (Figura 1 (d) y (e)).

El gran potencial de la DTQ radica en la posibilidad de obtener materiales nanométricos con sus elementos distribuidos homogéneamente. Además, en el caso de los combustibles nucleares, poder obtener en un solo paso la fase de UO₂ es una gran ventaja operativa y económica frente a los métodos tradicionales.

Agradecimientos: Los autores agradecen al Departamento de Físicoquímica de Materiales (DFQM) y al Departamento de Metales, ambos del CAB-CNEA por facilitar el uso de los equipos XRD (Bruker Advance D8) y TEM (Philips 200CM UT) respectivamente. También a Bernardo Pentke del DFQM por las mediciones realizadas en el equipo FEG-SEM (Zeiss Crossbeam 340).

Referencias

- [1] Nuclear Energy Agency. Meeting Climate Change Targets: The Role of Nuclear Energy. Nuclear Technology Development and Economics 2022; https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_69396/meeting-climate-change-targets-the-role-of-nuclear-energy?utm_source=mn&utm_medium=email&utm_campaign=JustPublished.
- [2] Fernandez Zuvich, A., Desarrollo y optimización de la síntesis sol gel, y modelado neutrónico de materiales combustibles con absorbentes quemables. Aplicaciones a otros materiales nucleares. 2023, Instituto Balseiro. Universidad Nacional de Cuyo.
- [3] W. A. Wieselquist, R. A. Lefebvre and M. A. Jessee, Eds., SCALE Code System, ORNL/TM-2005/39, Version 6.2.4, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (2020). Available from Radiation Safety Information Computational Center as CCC-834.

ESTUDIO PRELIMINAR DE ALEACIÓN DE Fe-Mn-C-Si COMO CANDIDATA PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS DEGRADABLES

Melina Hankovits*⁽¹⁾, **Ana Velia Drucker**⁽²⁾, **Jorge Malarria**⁽²⁾, **Josefina Ballarre**⁽¹⁾, **Silvia Ceré**⁽¹⁾

(1) División de Electroquímica Aplicada, INTEMA, CONICET-UNMDP, Colón 10850, 7600, Mar del Plata, Argentina.

(2) Instituto de Física de Rosario, CONICET-UNR, Bv. 27 de febrero de 210 bis de 2000 Rosario, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mhankovits@fi.mdp.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Se investiga el uso de metales biodegradables como materiales temporales para implantes ortopédicos. Los materiales en base hierro muestran potencial debido a su degradación en entornos acuosos y propiedades mecánicas favorables. Sin embargo, su velocidad de degradación no es suficiente para ser utilizados como tornillos degradables, lo que requeriría una segunda cirugía. El objetivo principal es desarrollar una nueva aleación biocompatible, FeMnCSi, que cumpla con este propósito y compararla con el hierro puro. La adición de manganeso aumenta la velocidad de corrosión, mientras que el silicio genera una microestructura homogénea. Ambas aleaciones se caracterizarán mediante ensayos electroquímicos, superficiales y microestructurales.

Los metales biodegradables pueden ser utilizados como dispositivos de fijación para restaurar fracturas óseas debido a sus adecuadas propiedades mecánicas, productos de degradación no tóxicos y la posibilidad de evitar una segunda intervención quirúrgica para retirar el dispositivo [1]. En este contexto, los materiales basados en hierro (Fe) son prometedores debido a su degradabilidad y propiedades mecánicas. Pero tienen como desventaja que esta velocidad de degradación no es acorde con lo que se espera para pequeños implantes degradables.

Para superar la lenta tasa de degradación del hierro puro, se está estudiando la adición de manganeso (Mn) para obtener una solución sólida de FeMn. Al alea hierro con manganeso, se incrementa la velocidad de corrosión debido a la generación de sitios de corrosión microgalvánica, al tiempo que se reduce la susceptibilidad magnética. En las aleaciones de FeMn, la adición de silicio (Si) también implica un aumento en la fase γ -austenita, lo que genera una homogeneidad microestructural [2]. Además, la adición de Si como elemento de aleación ha presentado una respuesta prometedora *in vitro* e *in vivo* en la síntesis de colágeno y osteogénesis [3].

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento *in vitro* de una nueva aleación de FeMnCSi (Fe 26.5Mn 0.5C 1.14Si 0.03P 0.01S) y compararlo con el desempeño del hierro puro, tanto sin inmersión previa, como con inmersión en fluido corporal simulado (SBF) durante 1 y 14 días. Ambos materiales se caracterizaron mediante técnicas electroquímicas, ensayos de superficie y análisis microestructural.

La estructura cristalina mayoritaria encontrada mediante Difracción de Rayos X es la austenita en el plano cristalográfico (111), lo que está en concordancia con lo observado luego de revelar la microestructura por Microscopía Electrónica de Barrido. La Figura 1 muestra curvas de polarización potenciodinámicas (a y b) y diagramas de Nyquist (c y d) para el hierro puro y la aleación FeMnCSi sin inmersión previa y con una inmersión de 1 día y de 14 días en SBF. Ambos ensayos se realizaron en condiciones de aireada y a 37 CC. Se observa que la aleación presenta un potencial de corrosión más negativo que el hierro puro, y una densidad de corriente de corrosión mayor, que, a su vez, se ve incrementada a medida que aumenta el tiempo de exposición a la SBF. Además, a partir de los diagramas de Nyquist se puede inferir que, en el caso de la aleación, la degradación aumenta con el tiempo de inmersión, y en el caso del hierro, al primer día de inmersión se observa la formación de un óxido que recubre la superficie del metal, mientras que a los 14 días la degradación progresa. En cuanto a la bioactividad, ambas superficies se analizaron mediante ensayos de inmersión en SBF por espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier. La aleación exhibió la formación de compuestos a base de fosfatos tras 1 día de inmersión previa en SBF, que luego pueden cristalizar en apatita, el principal componente inorgánico del hueso. Mediante ensayos de hemocompatibilidad, se obtuvieron porcentajes de 21.94 ± 2.5 % de hemólisis para el hierro puro y 12.72 ± 1.73 % para el material diseñado. Ambos resultados están

por encima del 5 % establecido como “hemolítico” según normas internacionales, sin embargo, la aleación presenta una mejora respecto del material de referencia.

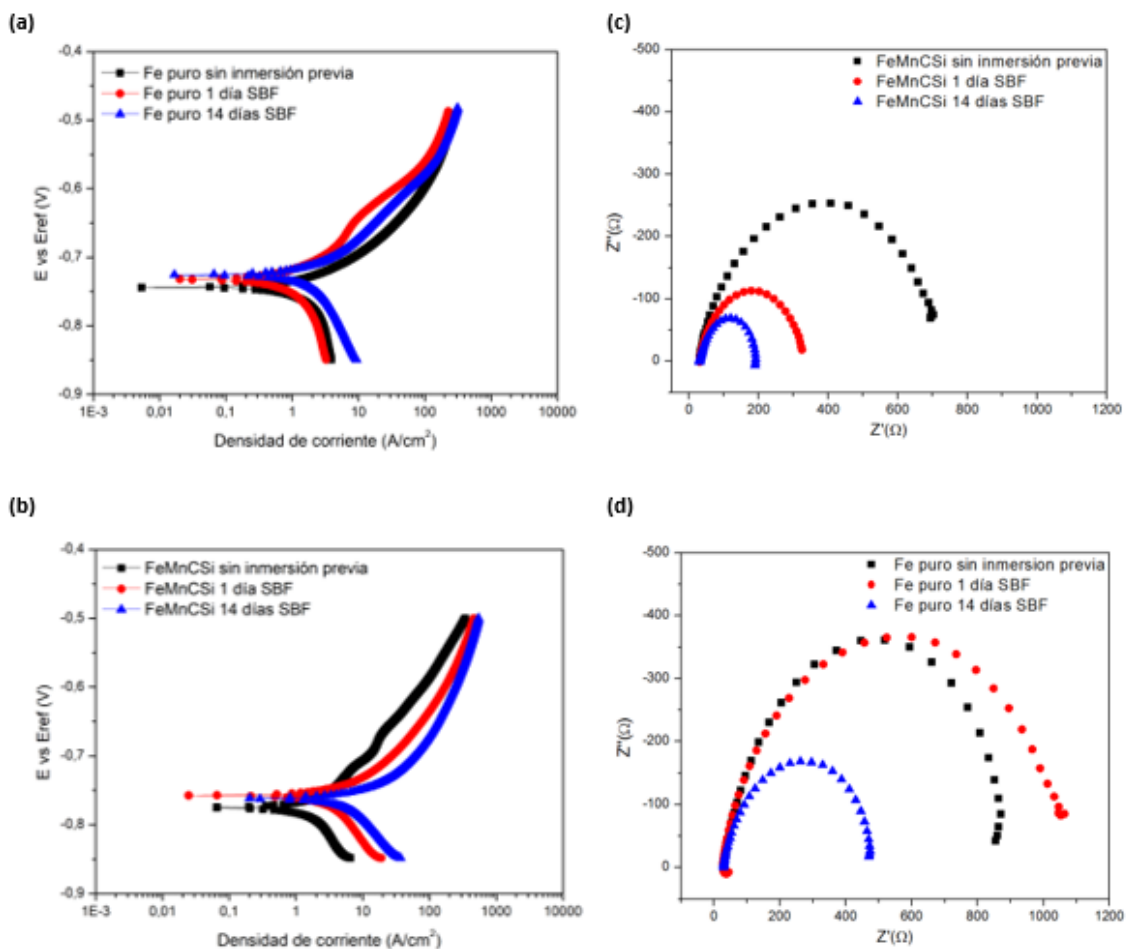


Figura 1. (a-b) Curvas potenciodinámicas y (c-d) gráficos de Nyquist, del hierro puro y de la ale

La aleación FeMnCSi mostró bioactividad temprana con formación de compuestos de fosfato en su superficie tras 1 día de inmersión en SBF. Presentó mejor compatibilidad con la sangre que el hierro puro, siendo adecuada para implantes en áreas irrigadas como huesos. Tras 14 días de inmersión, la aleación experimentó una degradación significativa y progresiva, superando al hierro puro. La degradación continua sugiere que es un material biodegradable y prometedor para implantes ortopédicos temporales. Sin embargo, aún se requieren más ensayos *in vitro* y ensayos *in vivo* para validar su rendimiento clínico.

Agradecimientos: A la UNMdP (Proyecto 15/G579 ING 583/20), la ANPCyT (PICT 2019-02760) y CONICET (PUE 073) por el financiamiento brindado. A la empresa Tenax S.A. por la donación de manganeso metálico electrolítico.

Referencias

- [1] S. M. Huang, E. A. Nauman and L.A., Stanciu, Investigation of porosity on mechanical properties, degradation and in-vitro cytotoxicity limit of Fe30Mn using space holder technique, *Materials Science & Engineering C* 99, 2019, 1048–10572.
- [2] A. M. Roman, V. Geantă, R. Cimpoeșu, C. Munteanu, N. M. Lohan, G. Zegan, E. Radu Cernei, I. Ionitã, N. Cimpoeșu and N. Ioanid, In-Vitro Analysis of FeMn-Si Smart Biodegradable Alloy, *Materials* 2022, 15, 568.
- [3] R. Drevet, Y. Zhukova, P. Malikova, S. Dubinskiy, A. Korotitskiy, Y. Pustov, S. Prokoshkin, Martensitic Transformations and Mechanical and Corrosion Properties of Fe-Mn-Si Alloys for Biodegradable Medical Implants, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 1006–Volume 49a.

ÓXIDOS MIXTOS COMO POTENCIALES FOTOCATALIZADORES CON APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA OLIVÍCOLA

K.D. Santos^{*(1,2)}, D.S. Arguello⁽¹⁾, D. Labuckas^(2,3), M.E. Crivello⁽¹⁾, S.N. Mendieta⁽¹⁾ y D.M.E. Álvarez⁽¹⁾

- (1) Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), UTN-CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina
(2) Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA). Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
(3) Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV). Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*ksantos@frc.utn.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Se sintetizaron óxidos mixtos por coprecipitación y calcinación en aire a 600°C, utilizando como precursor Hidróxidos Doble Laminares (HDL), con Fe como metal trivalente y Co, Zn y Mg como metales divalentes. Los materiales calcinados fueron caracterizados fisicoquímicamente y los óxidos obtenidos mostraron fase espinela (MFe_2O_4) de Fe^{+3} donde M es Mg^{+2} , Zn^{+2} y/o Co^{+2} . Todos los materiales presentaron energías de band gap menores a 2 eV. Este parámetro es importante a ser considerado en la actividad catalítica para la degradación de los contaminantes de los efluentes de aceitunas verdes, vía procesos avanzados de oxidación, a escala laboratorio.

En la elaboración de aceitunas verdes de mesa, los frutos son tratados con una solución de hidróxido de sodio (Cocido), lo que produce la hidrólisis de la oleuropeína (eliminando el amargor propio de la drupa) y disuelve una proporción considerable de azúcares y minerales. Luego de esta etapa, los frutos se lavan para eliminar la mayor parte del NaOH [1]. Durante todo el proceso se utilizan grandes caudales de agua, que se transforman en efluentes con elevada concentración de compuestos fenólicos, demanda química y biológica de oxígeno (DQO, DBO) y pH. La eliminación de las aguas residuales ha supuesto desde siempre un problema en países productores, ya que contienen componentes nocivos para el medio ambiente. Una solución tradicional es el almacenamiento de los efluentes, provenientes del Cocido y Lavado, en balsas de evaporación, ocasionando problemas ambientales en el sector. En este sentido, el diseño y fabricación de materiales con capacidad catalítica, es necesario para el desarrollo de nuevas propuestas de tratamiento, buscando minimizar el impacto ambiental negativo de los sistemas actuales.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) pueden emplearse para la remoción de compuestos contaminantes industriales. Entre los materiales viables para ser utilizados como fotocatalizadores heterogéneos en los PAOs, se encuentran los óxidos mixtos provenientes de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL).

En el presente trabajo se muestran los resultados de la caracterización de los diferentes óxidos mixtos de Fe sintetizados por el método de coprecipitación, empleando diferentes cationes divalentes (Co, Mg, Zn), y variando su relación metálica. Posteriormente, serán evaluados como fotocatalizadores en el tratamiento de efluentes de la industria, buscando la degradación de los contaminantes mencionados.

Serie	Fe^{+3}	Mg^{+2}	Co^{+2}	Zn^{+2}	M^{+2}/ Fe^{+3}
a $H_{0,25}Co_{0,05}Mg_{0,35}$	0,25	0,35	0,05	0,00	1,6
b $H_{0,25}Co_{0,30}Mg_{0,45}$	0,25	0,45	0,30	0,00	3
c $H_{0,25}Co_{0,45}Mg_{0,30}$	0,25	0,30	0,45	0,00	3
d $H_{0,25}Co_{0,30}Zn_{0,15}Mg_{0,30}$	0,25	0,30	0,30	0,15	3
e $H_{0,25}Co_{0,15}Zn_{0,30}Mg_{0,30}$	0,25	0,30	0,15	0,30	3

Tabla 1. Fracciones molares teóricas empleadas para cada serie de materiales.

Se sintetizaron cinco series de HDL utilizando el método de coprecipitación, con una relación teórica de M^{+2}/ Fe^{+3} de 1,6 y 3, siendo M^{+2} : Mg^{+2} y Co^{+2} o Mg^{+2} , Co^{+2} y Zn^{+2} a pH controlado de $9,0 \pm 0,5$ (Tabla 1).

Las fuentes catiónicas utilizadas fueron $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los mismos se calcinan en atmósfera de aire a 600°C durante 9 h, para lograr los óxidos correspondientes [2].

Los materiales se analizaron empleando Difracción de rayos X (DRX), en un equipo PHILIPS PW3830 de radiación $\text{CuK}\alpha$; Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), equipo Nicolet S10i, las muestras se soportaron en pastillas de KBr; y Espectroscopia de UV-visible con Reflectancia Difusa (UVvis-RDS), espectrofotómetro Jasco V-650. El valor de energía de band gap (E_g), se obtuvo graficando: $(F(R)h\nu)^2$ versus $h\nu$, utilizando la ecuación de Kubelka – Munk (K-M).

En la Figura 1.A, se muestran los difractogramas correspondientes a cada serie de óxidos mixtos. Luego de la calcinación a 600°C, la estructura de láminas desaparece, observándose la fase espinela (*) en todos los materiales. En las series a-d se identificaron los picos 42,9° y 62,3° correspondientes a las reflexiones (200) y (220), características de la fase MgO (Δ) en estructura periclasa; mientras que, en la muestra con mayor contenido de zinc, se identificó ZnO (+) en estructura hexagonal. No se evidenció la formación de óxidos aislados de Co, ni de Fe, por lo que se puede inferir que la fase presente corresponde a óxidos mixtos: ferrita de Co, Mg y Zn.

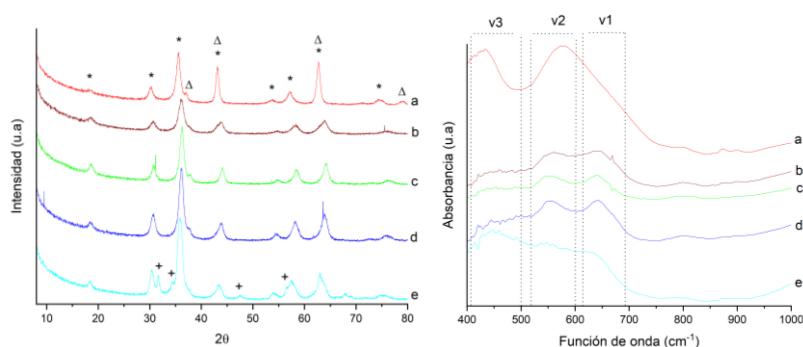


Figura 1. A. Patrones DRX. B. FTIR. Donde: (*) espinelas (MFe_2O_4); (Δ) MgO, (+) ZnO. **a:** $\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,05}\text{Mg}_{0,35}$; **b:** $\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,30}\text{Mg}_{0,45}$; **c:** $\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,45}\text{Mg}_{0,30}$; **d:** $\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,30}\text{Zn}_{0,15}\text{Mg}_{0,30}$; **e:** $\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,15}\text{Zn}_{0,30}\text{Mg}_{0,30}$.

La Figura 1.B muestra los espectros FTIR para todas las muestras calcinadas. En todas las series se observa la banda v3 ($406\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$) debido a la vibración de grupos octaédricos FeO_6 [3]. La banda v2, en el rango $520\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, es característica de la vibración en BO_4 , donde B es el metal Fe^{+3} en posición tetraédrica (Td) [4]. Se observa que el máximo en este rango se ve retardado para la serie a, la que presenta menor contenido de Co. Esto podría estar relacionado con la formación de espinelas inversas con Co únicamente en posición octaédrica (Oh) [3]. En las series b-e se observa la banda v1 ($620\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$) con un máximo en $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$, atribuida a la vibración ABO_3 de la estructura espinela, donde A denota al metal M^{+2} en posición Td [3,4].

Estos resultados indicarían la formación de espinelas inversas en la serie a, y espinelas normales e inversas en las demás series. La baja intensidad de la banda v2 en la serie e, podría estar relacionado con una mayor formación de espinelas normales.

En la Tabla 2 se observan las energías de band gap obtenidas por espectroscopía UV-vis. Todos los materiales presentaron una baja energía band gap (<2) debido a su amplio rango de absorción, por lo que podrían actuar como fotocatalizadores en la mayor parte del espectro solar [4]. Se observa una tendencia a disminuir la energía de band gap a medida que aumenta el contenido de Co en las muestras. En vista de los resultados el orden de capacidad como semiconductor foto catalítico sería el siguiente: $\text{Co}_{45\%}\text{Mg}_{30\%} > \text{Co}_{30\%}\text{Mg}_{45\%} > \text{Co}_{30\%}\text{Zn}_{15\%}\text{Mg}_{30\%} > \text{Co}_{5\%}\text{Mg}_{35\%} = \text{Co}_{15\%}\text{Zn}_{30\%}\text{Mg}_{30\%}$ (Tabla 2).

Serie	Eg (eV)
a $H_{0,25}Co_{0,05}Mg_{0,35}$	1,31
b $H_{0,25}Co_{0,30}Mg_{0,45}$	0,96
c $H_{0,25}Co_{0,45}Mg_{0,30}$	0,88
d $H_{0,25}Co_{0,30}Zn_{0,15}Mg_{0,30}$	1,20
e $H_{0,25}Co_{0,15}Zn_{0,30}Mg_{0,30}$	1,31

Tabla 2. Energía de band gap de los óxidos mixtos.

A modo de conclusión, se obtuvieron óxidos mixtos de Fe por coprecipitación a partir de la calcinación de los compuestos tipo HDL, excepto para la serie con una relación molar de cobalto superior al 45%. Se obtuvieron la fase espinela MFe_2O_4 en las series b, c, d y e, donde M^{+2} es Co^{+2} , Mg^{+2} o Zn^{+2} , en dos posiciones, a) con iones de Fe^{+3} en posición Oh y iones M^{+2} en posiciones Td (espinela normal), b) con Fe^{+3} en posición Td y Oh, y M^{+2} ocupando los huecos Oh (espinela inversa); con especial predominio de espinelas normales en la muestra $Co15\%Zn30\%$. Mientras que, en la muestra con menor contenido de Co, la ferrita $CoFe_2O_4$ está presente en estructura de espinela inversa, disgregado en una matriz de MgO .

Las muestras de ferritas con el metal M^{+2} en posiciones tetraédricas y octaédricas evidencian mayor potencial foto catalítico que las muestras con el metal divalente en posición tetraédrica u octaédrica únicamente, siendo M^{+2} Co, Zn y/o Mg. De acuerdo a la estructura y los valores de band gap los óxidos mixtos obtenidos, son potenciales materiales para ser utilizados como foto catalizadores en procesos avanzados de oxidación.

Referencias

- [1] Santos, K. D., Álvarez, D. M. E. Álvarez, Crivello, M. E., Mendieta, S. N., & Labuckas, D. O., Tratamiento de efluentes de aceitunas verdes empleando materiales catalíticos-adsorbentes: diseño y escalado. AJEA (Actas De Jornadas Y Eventos Académicos De UTN), 15, 2022.
- [2] Ulises A. Agú, Silvia N. Mendieta, María V. Gerbaldo, Mónica E. Crivello, Sandra G. Casuscelli. Highly Active Heterogeneous Fenton-like System Based on Cobalt Ferrite Ind. Eng. Chem. Res., 59, 2020, 1702–1711.
- [3] Zhaoyong Lin, Chun Du, Bo Yan, Guowei Yang, Two-dimensional amorphous CoO photocatalyst for efficient overall water splitting with high stability, Journal of Catalysis, 372, 2019, 299-310.
- [4] U. Agu, M. Oliva, S. Marchetti, A. Heredia, S. Casuscelli, M. Crivello, Synthesis and characterization of a mixture of $CoFe_2O_4$ and $MgFe_2O_4$ from layered double hydroxides: Band gap energy and magnetic responses, Journal Of Magnetism And Magnetic Materials 369, 2014, 249-259.



ESTUDIOS DE DESORCIÓN DE CROMO SOBRE ORGANOARCILLAS PARA LA REGENERACIÓN DEL ADSORBENTE

E. Centurión, C. Villarubia, M. Romano*, V. Corne, R. Azario, L. Consiglio Diez y M. C. García

Departamento de Materias Básicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ingeniero Pereira 676, Entre Ríos, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): romanom@frcu.utn.edu.ar

Tópico: T10. Categoría: C1

En el presente trabajo se analizaron ciclos de adsorción y desorción de cromo hexavalente empleando como material adsorbente arcilla funcionalizada con un compuesto orgánico. Los resultados mostraron que la organoarcilla fue efectiva para eliminar el cromo en solución y además podría ser regenerada hasta 4 ciclos empleando NaOH como agente de desorción. Finalmente, el sólido adsorbente estudiado podría considerarse un material útil y económico para el tratamiento de efluentes contaminados con cromo.

Entre los elementos metálicos más perjudiciales para la salud y el ambiente se encuentra el cromo. Este metal puede presentarse en los medios acuáticos en diferentes estados de oxidación y, además, como diferentes especies iónicas. En particular, la forma hexavalente del cromo es considerada la más tóxica para los sistemas biológicos debido a los efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos que produce [1,2]. Diversos métodos han sido utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo, siendo el proceso de adsorción uno de los que ha adquirido mayor relevancia por ser efectivo, económico, versátil y simple [2]. Asimismo, la posibilidad de regeneración y reutilización de los adsorbentes mediante procesos de desorción constituyen ventajas adicionales de este método.

La provincia de Entre Ríos dispone de grandes volúmenes de minerales arcillosos que son considerados pasivos ambientales resultantes de la explotación de canteras. En trabajos previos se ha estudiado el aprovechamiento de estos residuos arcillosos funcionalizados con compuestos orgánicos como materiales adsorbentes de cromo en solución, lográndose resultados promisorios [3]. Continuando con esta línea de investigación y, con el objeto de evaluar la potencial regeneración del sólido adsorbente, en esta etapa del trabajo se planificó estudiar el comportamiento de adsorción-desorción del cromo hexavalente retenido en la organoarcilla mediante diferentes eluyentes como el HCl, H₂SO₄, NaOH y agua destilada.

La arcilla utilizada en los ensayos de adsorción-desorción fue extraída de una cantera de la localidad de Concordia, Entre Ríos y funcionalizada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) [3].

Se realizaron ciclos de adsorción y desorción en modo discontinuo para evaluar la capacidad de eliminación del ión metálico y la capacidad de regeneración del adsorbente. La adsorción se realizó en las condiciones óptimas para el proceso determinadas en trabajos anteriores [3].

Para el proceso de desorción, inicialmente se evaluaron diferentes eluyentes empleando soluciones de HCl 0,1 M, H₂SO₄ 0,1 M, NaOH 0,1 M y agua destilada. Una vez seleccionado el agente desorbente se realizaron los ensayos de desorción en las siguientes condiciones de operación: relación sólida/líquido de 10 g/L, tiempo de contacto 120 minutos y temperatura ambiente.

La organoarcilla empleada en cada proceso de adsorción o desorción fue lavada con agua destilada, secada en estufa a 80 °C y reservada para el siguiente proceso.

La concentración de cromo remanente en solución se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica a la longitud de onda característica para este metal.

La eficiencia en la remoción de cromo en cada ciclo se calculó según la ecuación 1, donde C_i (mg/L) y C_f (mg/L) son las concentraciones de cromo inicial y luego de los ensayos de sorción.

$$\text{Eficiencia adsorción (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times 100 \% \quad (1)$$

La capacidad de desorción se calculó según la ecuación 2, donde C_d (mg/L) es la concentración del ion metálico en la solución desorbida, V_d (L) es el volumen de la solución utilizada en el ensayo de desorción, m (g) es la masa del adsorbente empleado y q_e (mg/g) representa la capacidad de adsorción de la organoarcilla para el ion metálico considerado.

$$Eficiencia\ desorción\ (\%) = \frac{C_a \cdot V_d}{q_e \cdot m} \times 100\ \% \quad (2)$$

La Figura 1 muestra los estudios de desorción llevados a cabo para seleccionar el agente desorbente a emplear en ciclos de regeneración sucesivos. Como puede verse, los mejores resultados se alcanzaron con H₂SO₄ y NaOH, con los cuales se recuperó el 61,15 ± 0,71 % y el 81,50 ± 1,10 % del Cr (VI) adsorbido en la superficie del adsorbente, respectivamente. El fenómeno de desorción resultante observado al emplear estas soluciones podría atribuirse a que la interacción predominante es del tipo intercambio iónico en lugar de presentarse una sorción química⁴. Para la solución de HCl y agua destilada los porcentajes de desorción fueron cercanos al 20 %. De esta manera, se seleccionó la solución de NaOH 0,1 M como agente de desorción.

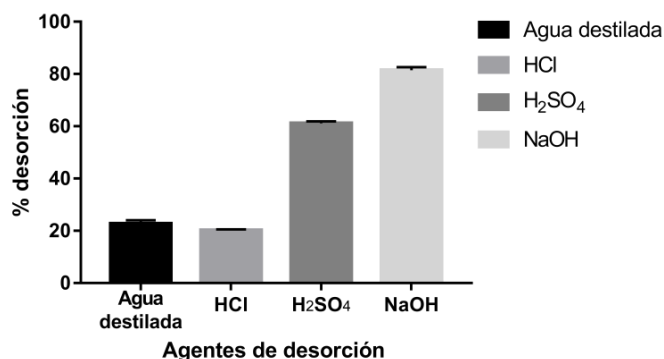


Figura 1: Eficiencia de los agentes desorbentes empleados para la desorción de Cr (VI)

Una vez seleccionado el agente desorbente, se realizaron varios ciclos de adsorción-desorción de iones Cr (VI) para determinar el potencial de regeneración de la organoarcilla. Se investigó la reutilización del adsorbente mediante la realización de cinco ciclos sucesivos de adsorción-desorción.

En la Figura 2 se observan los resultados de los ciclos de adsorción-desorción realizados con la organoarcilla. Al analizar el comportamiento de adsorción en los diferentes ciclos se pudo concluir que las eficiencias de remoción de Cr (VI) para los ciclos 1, 2, 3, 4 se mantuvieron prácticamente constantes lográndose valores cercanos al 45 %. Con relación a la desorción, los ciclos 1, 2 y 3 mostraron una buena recuperación del metal acumulado en la superficie del adsorbente dando como resultado valores de 81,49 ± 1,10 %, 82,86 ± 1,16 %, 83,729 ± 1,60 % respectivamente.

La menor eficiencia en la desorción se observó a partir del cuarto ciclo, lo cual se reflejó también en el próximo ciclo de adsorción, en el cual la remoción de cromo disminuyó al 29,90 ± 0,81 %.

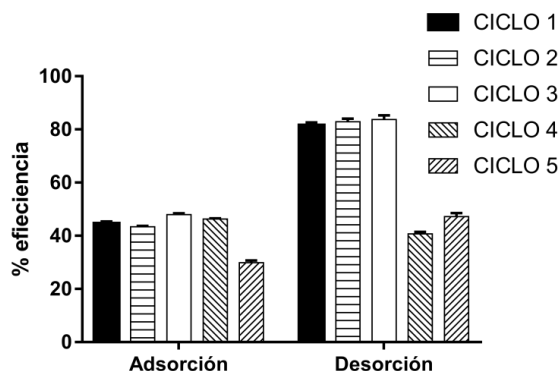


Figura 2: Ciclos de adsorción-desorción estudiados para la organoarcilla

De esta manera, los experimentos de regeneración mostraron que la organoarcilla podría reutilizarse en la adsorción y recuperación de iones Cr (VI) sin perder significativamente sus propiedades de adsorción por 4 ciclos consecutivos lo que mejora la economía del proceso de adsorción y permite pensar en posibles aplicaciones industriales.

Finalmente, la organoarcilla generada a partir de residuos de canteras, podría considerarse como un material adsorbente atractivo para la remediación de ambientes contaminados con Cr (VI), el cual mantiene su eficiencia para recuperar el contaminante en 4 ciclos consecutivos al emplear NaOH como agente desorbente.

Referencias

- [1] V. Dimos, K.L. Haralambous, S. Malamis, A review on the recent studies for chromium species adsorption on raw and modified natural minerals, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42, 2012, 1977-2016.
- [2] Y. Zhao, S. Yang., D. Ding, J. Chen, Y. Yang, Z. Lei, C. Feng, Z. Zhang, Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 395, 2014, 198-204.
- [3] V. Corne, M. Romano, A. Maskavizan, E. Centurión, M.C. García, Adsorción de cromo en materiales arcillosos funcionalizados con compuestos orgánicos, *Ambiente y Desarrollo desde una Perspectiva Territorial* 2019, 463-469.
- [4] J. Bayuo, M. Abdullai Abukari, K. Pelig-Ba, Desorption of chromium (VI) and lead (II) ions and regeneration of the exhausted adsorbent, *Applied Water Science* 2020, 10:171.



RECICLADO DE ALEACIONES Sn-Pb A PARTIR DE ESCORIAS PROVENIENTES DEL PROCESO DE SOLDADURA DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS

G. Mayorga*⁽¹⁾, **F. Gorod**⁽¹⁾, **J. C. Jauregui**⁽¹⁾, **C. Roure**⁽¹⁾, **S. Cantero**⁽¹⁾ y **R. Lucci**⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico: mayorgagui99@gmail.com

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.



En este trabajo se presentan resultados del estudio y desarrollo de un proceso de recuperación de una aleación comercial de Estaño-Plomo (Sn-Pb), a partir de desechos peligrosos, proveniente de escorias generadas en el proceso de soldadura por ola de circuitos impresos. Se llevó a cabo un proceso de reciclado a partir de un método pirometalúrgico, mediante fusión en horno eléctrico, separación de metal-escoria y posterior colado en lingotes. Se constatan condiciones iniciales de la materia prima, efecto de las variables de proceso de reciclado, subproductos del proceso y la calidad química y metalográfica de las aleaciones recuperadas.

El proceso de soldadura por cascada o también conocido como soldadura por ola, es una variante del proceso de Soldering. Éste consiste en pasar un ensamble PCB (Printed Circuit Board, por sus siglas en inglés) con sus respectivos SMD, (Surface Mount Device, por sus siglas en inglés), por una “ola” de metal de aporte. Éste, une por capilaridad los SMD con los circuitos correspondientes de la PCB. El proceso utilizado por la empresa proveedora de la materia prima, no utiliza ningún medio protector para evitar el contacto del metal líquido con la atmósfera; por lo que, se genera una constante oxidación del baño [1]. Esto último, conlleva a que se debe rastrillar para retirar la escoria, en forma de partículas oxidadas, y evitar problemas en el proceso por arrastre de escoria. Durante esta etapa de rastrillaje de la escoria, se arrastra inevitablemente, cantidades de la aleación de Sn-Pb.

El material de partida para el reciclado, consiste en una mezcla sólida, formada por escoria en forma de partículas y restos de metal, atrapado dentro de la misma. Esto se puede apreciar en la fig. 1.



Figura 1: Condición del residuo, previo al proceso de reciclado.

Para el procesamiento de las escorias, se realiza un pesaje inicial con una balanza del tipo comercial, se coloca a la escoria en un crisol de acero inoxidable y se procede a la fusión en un horno eléctrico. Este proceso, se lleva a cabo a temperaturas que rondan entre los 350 °C y 600 °C. Luego, el metal recuperado es colado en lingoteras. Para la realización de este proceso, también se utilizan elementos como: herramienta para manipulación del crisol, lingotera, tamiz normalizado, impresora 3D y elementos de protección personal (máscaras con filtro de polvo, antiparras y guantes).

El metal recuperado es analizado y caracterizado mediante análisis macrográfico con lupa estereoscópica, por microscopía óptica y por microscopía electrónica de barrido. Además, se evaluó el rendimiento de la recuperación, en función de las variables del proceso empleadas, tales como: temperatura del baño, tiempo de proceso y frecuencia de agitación.

El porcentaje de recuperación global de metal en diferentes condiciones de proceso, ronda en un 51 % en promedio, y los promedios de recuperación con respecto a la temperatura de fusión se muestran en la tabla 1.

Temperatura [C]	Número de coladas	Recuperación [%]
350	11	46
450	15	54
600	10	57
Promedio de recuperación		51

Tabla 1: Porcentaje de recuperación en función de la temperatura.

La variable tiempo, se consideró relevante en un principio, sin embargo, no se encontraron variaciones significativas en el porcentaje de recuperación obtenido. Durante las experiencias, se observa que, al transcurrir el tiempo, se forma una escoria de carácter compacta; que atrapa a la aleación líquida dentro de ella, dificultando que esta se una al baño de metal fundido en el crisol. Por lo tanto, se opta por una solución de compromiso en la que se selecciona el menor tiempo posible para la temperatura de proceso.

Con respecto a la variable agitación, no se observa diferencias sustanciales entre diferentes tiempos de agitación. Tampoco se lograron mejores resultados con el aumento de la frecuencia de agitación, para un lapso de tiempo en el cual se mantiene la carga a temperatura de trabajo constante.

En la fig. 2, se observa la microestructura de una muestra recuperada. La misma, está compuesta por un constituyente eutéctico de Sn (β) y al Pb (α), con morfología laminar y distribuidos homogéneamente. La composición química promedio del producto final ronda en un 63 % de Pb y un 37 % de Sn, valores que se encuentran dentro de los rangos correspondientes a la composición química de la aleación original, empleada en el proceso de soldadura por ola.

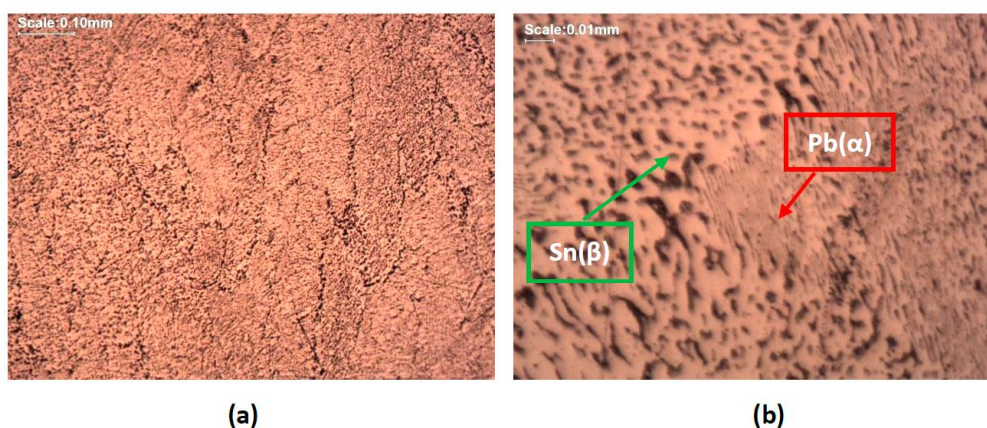


Figura 2: Imágenes micrográficas de la aleación recuperada. (a) Magnificación: 100x. (b) Magnificación: 500x. Reactivo: Nital 3 %.

Por otro lado, se analizaron las escorias del proceso de recuperación. Las mismas poseen una granulometría más homogénea que las escorias del proceso de soldadura, y poseen un 59 % de Sn y un 18,3 de Pb remanentes en su composición; por lo que es viable la realización de un nuevo proceso para el procesamiento de las mismas, optimizando la recuperación con la disminución del impacto ambiental.

De esta manera, se logró desarrollar un proceso pirometalúrgico para tratar los residuos generados de la soldadura por ola para placas de circuitos impresos, obteniendo una aleación Sn-Pb apta para su reutilización en su aplicación original.

Agradecimientos: En primera instancia, agradecer a la Universidad Tecnológica Nacional como institución académica, como así también a todas las personas que la conforman, las cuales nos han acompañado y ayudado en este camino. Así mismo agradecer a nuestras familias, ya que sin su ejemplo y esfuerzo no podríamos haber llegado a donde hoy estamos. Queremos agradecer a nuestro tutor Ing. Santiago Cantero y cotutor Ing. Cesar Roure. Como así también un especial agradecimiento al Dr. Ing. Roberto Oscar Lucci; quienes nos han guiado y ayudado durante esta última etapa. Un agradecimiento a la dirección de Laboratorio CETeA, que nos dispuso los equipos y servicio de micrografía y macrografía. Un agradecimiento a nuestros amigos y compañeros de la carrera, con los cuales hemos compartido innumerables momentos y situaciones. Por último, un saludo especial para aquellas personas que sin su apoyo nunca habríamos llegado hasta este punto, nuestras familias.

Referencias:

[1] Karl J. Puttlitz and Kathleen A. Stalter. Handbook of Lead-free Solder Technology for Microelectronic Assemblies, New York, Marcel Dekker, Inc., 2009.

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE FILTRADO DE LA INDUSTRIA CERVECERA COMO MATERIAL ADSORBENTE DE CONTAMINANTES EN MEDIO ACUOSO

R. Di Iorio^{(1)*}, **C. Robert**⁽²⁾, **L. Fasce**^(1,2), **A. Cristóbal**⁽¹⁾.

- (1) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
- (2) Departamento de Ingeniería Química y en Alimentos, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Av. Juan B. Justo 4302, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: rdiorio@fi.mdp.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

El presente trabajo se basa en el aprovechamiento de tierras de diatomeas desechadas en el proceso de filtrado industrial de cerveza (TDG) para su aplicación como materiales adsorbentes de contaminantes en medio acuoso. Se caracterizó el residuo a partir del análisis de su microestructura y composición mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS); y su comportamiento térmico mediante análisis termogravimétrico. Las TDG se acondicionaron mediante regeneración térmica y activación química. Las distintas tierras obtenidas se ensayaron como materiales adsorbentes de Cu(II) y se encontró que las modificaciones realizadas mejoraron el desempeño de las TDG.

Las tierras de diatomeas naturales (TD) o diatomitas son restos fosilizados de organismos unicelulares (diatomeas) que contienen principalmente SiO₂ (84-92%) y además Al₂O₃ en su composición química. La explotación mundial de las TD se destina principalmente al filtrado de bebidas consumibles, como la cerveza. Las TD comerciales que se usan en estas aplicaciones son generalmente TD naturales tratadas químicamente con ácidos y térmicamente a temperaturas entre 1000 y 1400°C para mejorar sus propiedades filtrantes [1]. Estos tratamientos modifican las características superficiales y la estructura de poros de las TD y cambian, además, la naturaleza mayoritariamente amorfa de la fase SiO₂ a cristalina. Durante la filtración, se consumen entre 1-2 gramos de TD por litro de cerveza filtrada y se generan 18 g de residuos de filtrado (diatomitas y sólidos atrapados: TDG). Actualmente, las TDG contenidas en los lodos no se reutilizan, sino que se vierten en rellenos sanitarios, se dispersan sobre grandes extensiones de tierras de cultivo o se utilizan, mezcladas con otros residuos del proceso (granos agotados), como alimento directo para ganado, [2]. Estas prácticas de disposición final no resultan sustentables porque se desperdician recursos minerales no renovables, se produce contaminación ambiental al liberar olores y CO₂ a la atmósfera y se aumenta el riesgo de contaminación de suelos y aguas subterráneas [3].

El objetivo del presente trabajo es acondicionar las tierras diatomeas residuales (TDG) provenientes de una industria cervecera local para su uso como material adsorbente en aplicaciones medioambientales.

Se caracterizó el residuo (TDG) mediante análisis de SEM combinado con EDS y mediante análisis termogravimétrico (TGA). Se reconocieron las estructuras *Arachnoidiscus* y *Cyclostephanos* características de las tierras de diatomeas (Figura 1a) y se identificaron como componentes principales Si, O y C y trazas de metales como Fe, Al, Na, Ca y Cu (Figura 1b).

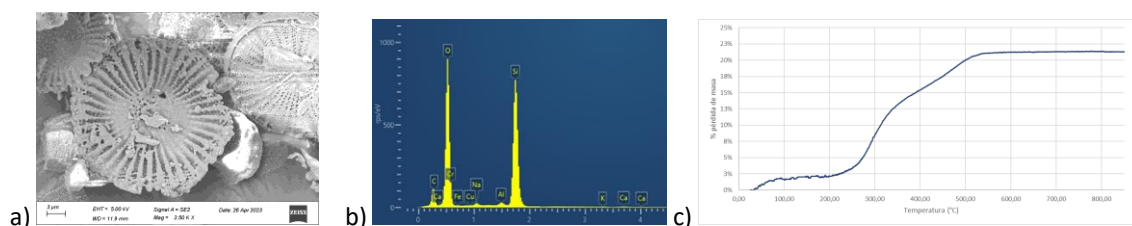


Figura 1: (a) micrografía obtenida por SEM de TDG. (b) Espectrograma obtenido mediante EDS. (c) Pérdida de masa vs. Temperatura (TGA).

El contenido de materia orgánica determinado por la pérdida de masa durante el análisis de TGA fue de 20% p/p. El método fue aplicado utilizando una rampa de 10C/min desde temperatura ambiente hasta 1000CC, en atmósfera de aire. Se determinó que la temperatura óptima para la regeneración térmica es de 550CC

El residuo se acondicionó mediante regeneración térmica (TDR) con el fin de eliminar la materia orgánica retenida a partir de su calcinación en mufla con circulación de aire forzado a 550CC con una rampa de 12C/min. Se utilizaron distintos tiempos de calcinación (1, 2, 3 y 4 horas) con el objetivo de optimizar energéticamente el proceso de regeneración térmica. Se determinó que el tiempo óptimo de regeneración es de 1 hora.

Se determinó el punto de carga cero (PZC) de las TDR empleando el método de titulación en masa [4] a partir del agregado de distintas masas (0.3 a 4.5 g) en soluciones de distintos pH de partida (6 y 10). Se obtuvo un valor de 8.21.

Dada la baja área superficial de las TDR (1.6 m²/g), se recurrió a la modificación de la superficie mediante ataque alcalino [5]. Para ello, se empleó como reactivo hidróxido de sodio 2.5 M para atacar 5 g de sólido (TDG y TDR) en 100 mL de solución durante 2 horas a 80CC. Se caracterizó el material resultante del ataque químico a partir de la medición del área BET en un analizador de área superficial FlowSorb II 2300. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tanto las muestras residuales (TDG), las obtenidas durante la regeneración térmica (TDR) y las atacadas con NaOH (TDGA y TDRA) se utilizaron para analizar la efectividad como materiales adsorbentes de iones Cu(II). Para ello, se utilizó una carga de tierras de 10 g/L en un volumen de 50 mL a pH=3, ajustado mediante el agregado de solución de HNO₃ [4M]. La concentración de Cu (II) inicial fue 50 ppm. El ensayo de adsorción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 24 horas agitando continuamente a 50 rpm en un agitador rotativo.

Para determinar la concentración de cobre remanente se empleó un método colorimétrico mediante el agregado de 400 µL de amoníaco concentrado (28% p/p) en 5 mL de muestra sobrenadante para formar el complejo tetramincobre (II) de color azul. La absorbancia se midió a λ=610 nm y se determinó la concentración mediante una curva de calibración elaborada previamente a partir de soluciones de Cu (II) de distintas concentraciones (5 a 200 ppm). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Muestra	TDG	TDR	TDGA	TDRA
A%	8.25	41.5	55.5	53.5
Área BET (m ² /g)	<1.6	1.6	3.7	2.8

Tabla 1: Resultados de adsorción de Cu (II) utilizando tierras diatomeas residuales (TDG), regeneradas térmicamente (TDR) y atacadas químicamente con NaOH (TDGA y TDRA). El valor de porcentaje de adsorción (A%) se expresa como la relación porcentual entre el Cu(II) adsorbido y el inicial en solución.

Las muestras tratadas térmicamente mostraron un mejor desempeño en la adsorción de Cu (II) respecto a las muestras sin tratamiento. Si bien se esperaba que el contenido de materia orgánica ayudara a la adsorción ya que aporta grupos funcionales (amino y carboxilo) capaces de actuar como sitios activos para la adsorción de metales [6], se observó un menor valor de adsorción para las TDG que para las TDR. Esto puede atribuirse a que prevalece el efecto en la reducción del área superficial por obstrucción de boca de poros sobre el de la presencia de grupos funcionales; este efecto fue encontrado también por otros autores en materiales similares [5]. Por otro lado, como se observa en la Tabla 1, el ataque químico con NaOH mejoró enormemente la capacidad de adsorción de las TDG y en menor medida el de las TDR. La gran mejora en las TDG se debe tanto al aumento del área superficial de las diatomeas, como a la degradación de los residuos orgánicos obstructores de poros y a la disolución de agentes inorgánicos presentes en las TDG (principalmente sílice amorfa agregada para ayudar en la etapa de filtrado).

Los resultados obtenidos son altamente prometedores, ya que vislumbran la potencial valorización de un residuo abundante en la industria cervecera empleando tratamientos de bajo costo. Se espera que optimizar el ataque alcalino (incrementando el tiempo, la temperatura y/o agregando ultrasonido) conduzca a mayores valores de área superficial, sin necesidad de utilizar una etapa de regeneración térmica. La investigación continuará explorando la capacidad de adsorción de otros tipos de metales contaminantes del medio acuoso y en la optimización del ataque alcalino. El fin último de la investigación es emplear las tierras con metales adsorbidos como parte de la formulación de ladrillos de construcción civil para reducir el uso de recursos renovables de esta industria y, a su vez, dar una disposición final segura a las tierras de diatomeas residuales de las operaciones de filtrado industrial.

Agradecimientos: los autores agradecen a Milton S.A. por suministrar el residuo industrial para este estudio y el financiamiento de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2020-3498).

Referencias

- [1] R. Zheng, Z. Ren, H. Gao, A. Zhang, Z. Bian. Effects of calcination on silica phase transition in diatomite, *Journal of Alloys and Compounds A* 757, 2018, 364-371.
- [2] G. Dessalew, A. Beyene, A. Nebiyu, M. Ruelle. Use of industrial diatomite wastes from beer production to improve soil fertility and cereal yields, *Journal of Cleaner Production A* 157, 2017, 22-29.
- [3] L. Fillaudeau, P. Blanpain-Avet, G. Daufin. Water, wastewater and waste management in brewing industries, *Journal of Cleaner Production A* 14, 2006, 463-471.
- [4] N. Kallay, T. Preocanin, D. Kovacevic, J. Lützenkirchen, E. Chibowski. Electrostatic Potentials at Solid/Liquid Interfaces, *Croatia Chemica Acta A83*, 2010, 357-370.
- [5] W. Tsai, K. Hsien, C. Lai. Chemical activation of spent diatomaceous earth by alkaline etching in the preparation of mesoporous adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research A* 43, 2004, 7513-7520.
- [6] C. Liu, M. Kuang-Wang, Y. Li. Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge, *Industrial & engineering chemistry research, A* 44(5), 2005, 1438-1445.

RESIDUO DE YERBA MATE COMO MATERIA PRIMA PARA EL DESARROLLO DE BIOCARBON Y BIOCOMPOSITO MAGNETICO: ADSORCION DE PARACETAMOL

F. C. Urruchua^{*(1)}, M. E. Zelaya⁽²⁾, Jaworski M. ⁽³⁾, M. A. Fernández⁽¹⁾ y M. L. Montes⁽⁴⁾

(1) Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica CETMIC (CIC-CONICET-UNLP) Cno. Centenario y 506, Gonnet, La Plata, Argentina.

(2) Instituto de Ecología y Desarrollo Sustentable INEDES (CONICET-CIC-UNLu), UNLu-Departamento de Ciencias Básicas, Ruta 5 y Av. Constitución, Luján, Argentina

(3) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" CINDECA (CIC-CONICET-UNLP) calle 47 NC257, La Plata, Argentina

(4) Instituto de Física La Plata IFLP (UNLP- CONICET). Diag 113 y 64, CCT-La Plata, Argentina

*florcurruchua@gmail.com

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Se sintetizaron dos materiales: 1) biocarbón activado (BC*) a partir de residuo de yerba mate y, 2) biocomposito magnético (BCM*) obtenido por el agregado de óxidos de hierro sobre BC*. Los materiales, incluyendo el material base (BC), fueron caracterizados estructural y magnéticamente. Se realizaron cinéticas de adsorción de paracetamol (PAR), como molécula representativa de contaminantes emergentes (CE), y se analizó la variación del porcentaje de adsorción en función de la relación sólido/líquido. El tiempo de equilibrio fue de aproximadamente 3hs y la relación sólido/líquido de 1g/L permitió alcanzar porcentajes de adsorción del orden del 80% (Ci = 200 mg/L).

Las metodologías basadas en adsorción son una alternativa en el tratamiento de efluentes acuosos para la remoción de diversos tipos de contaminantes, entre los cuales se encuentran los CE.

Los carbones activados se encuentran entre los adsorbentes más utilizados debido a su versatilidad y a sus propiedades favorables, como su elevada área superficial, su porosidad y grupos funcionales, que permiten la interacción con diferentes compuestos químicos [1]. Como desventaja, la separación del medio acuoso en el que se encuentran suele ser dificultosa e ineficiente. Una de las formas de abordar esta problemática es a través de la incorporación de partículas con respuesta magnética, como magnetita, combinando propiedades adsorbentes y magnéticas. Así, la recuperación del composito se puede realizar a través del uso de imanes/electroimanes comerciales [2]. A su vez, el uso de materia prima residual como precursora de carbón activado tiene ventajas en cuanto al costo y a dar valor adicional al desecho.

En este trabajo se utilizó residuo de yerba mate como materia prima precursora para la obtención biocarbones, los cuales fueron utilizados para la adsorción de PAR. Resultados preliminares (isotermas de adsorción), indicaron una capacidad de adsorción adecuada para los materiales activados, con valores mayores a mayores a 160 mg/g para concentraciones iniciales de 200 mg/mL. Sin embargo, el biocarbón no activo, BC, presentó porcentajes de adsorción no detectables. Contando con dichos resultados, resulta de interés estudiar las cinéticas de adsorción y la variación de la capacidad de adsorción en función de la relación sólido/líquido.

El biocarbón activado (BC*) se obtuvo a partir del residuo de yerba mate gastada, siguiendo los pasos detallados por Gómez Delgado et. al. (2016) [3], utilizando KOH como agente activante y posteriormente un tratamiento térmico a 800 °C. Se separó una porción de BC* sobre la cual se sintetizaron óxidos de hierro por el método de impregnación-pirólisis [4] (suspensión de BC* en solución de FeCl₃ con agitación, posterior secado y calcinado en mufla en atmósfera reductora, lavados), obteniéndose así el material BCM*. Los materiales fueron caracterizados por potencial Zeta, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), isotermas de adsorción de N₂ (área BET), microscopia electrónica de barrido (SEM), magnetometría de muestra vibrante (VSM) y espectroscopia Mössbauer.

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción de PAR variando la relación sólido/líquido entre 0.32 y 1.0 mg/mL de BC* o BCM* en una solución de 200 ppm de PAR durante 24 hs, con el fin de observar la variación en el porcentaje de adsorción y analizar cuál es la relación óptima para llevar a cabo la remoción. Por otro lado, se realizaron cinéticas de adsorción de PAR para determinar el tiempo mínimo requerido para llegar al estado de equilibrio. Se realizaron los ajustes de los datos mediante los modelos pseudo

primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO), difusión intrapartícula (DIP) y Elovich [5]. Se prepararon sistemas batch por duplicado para los distintos tiempos de toma de muestra (5 min a 1440min). Se utilizó una concentración inicial de PAR de 200 mg/L y relación sólido/líquido de 1 g/L. Todos los ensayos se mantuvieron a 25°C, con homogeneización constante y pH inicial 7.0. Las concentraciones en equilibrio se midieron por UV-VIS ($\lambda = 242$ nm). El porcentaje de adsorción se obtuvo a través de la ecuación 1, donde C_i y C_f son las concentraciones inicial y final de PAR en solución, mientras que para los ensayos de cinética se determinó la capacidad de adsorción, q , mediante la ecuación 2, donde V es el volumen de solución utilizada y m la masa de material adsorbente empleada.

$$\%Ads = \frac{(C_i - C_f)100}{C_i} \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f) V}{m} \quad (2)$$

Los valores de potencial Zeta de los materiales indicaron carga superficial negativa a pH 7.0, siendo -36 ± 1 para BC, -22 ± 2 para BC* y -18 ± 1 para BCM*. Los resultados indican que la activación produce una disminución de los grupos funcionales de carga negativa, mientras que la nucleación de los óxidos de Fe no produce un cambio significativo del potencial zeta.

Los espectros de FTIR mostraron la desaparición de la mayoría de las bandas que se encontraban en BC luego del proceso de activación, lo que estaría indicando la destrucción de la mayoría de los grupos funcionales, probablemente generado por la alta temperatura de activación utilizada (800°C), sumado a la acción oxidante de KOH.

A través de las isotermas de N_2 se observó un aumento significativo en el área específica BET del BC* respecto del material base, pasando de un valor de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $913 \text{ m}^2/\text{g}$. Este resultado indicaría que el tratamiento de activación resulto ser eficiente. Mediante SEM se pudo observar la presencia de poros en BC* y el agregado de nanopartículas magnéticas en BCM*, que presentan forma cúbica, correspondiente a la magnetita que cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras (diámetro medio= $59 \pm 6 \text{ nm}$, según distribución log normal).

BCM* presentó una magnetización de saturación (M_s) de $4.0 \pm 0.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$, atribuida a la presencia de magnetita y maghemita detectadas por espectroscopia Mössbauer. También se observó la presencia de Fe^{+3} y Fe^{+2} paramagnéticos, en menores proporciones.

El mayor porcentaje de adsorción obtenido con ambos compositos se observó con la relación de 1 mg/mL, alcanzando el 80% de la remoción. En la Figura 1 A y B se muestran las cinéticas obtenidas para esta relación sólido/líquido. Acorde con los valores obtenidos de coeficiente de determinación R^2 y desviación estándar normalizada Δg , se determinó que el modelo que mejor ajustó para BC* fue el de DIP (mayor R^2 y menor Δg), mientras que Elovich fue el modelo que mejor ajusto a los datos de BCM*. La adsorción resultó ser relativamente rápida, alcanzándose equilibrio de sorción de 3.5 hs para BC* y 2.5 hs para BCM*.

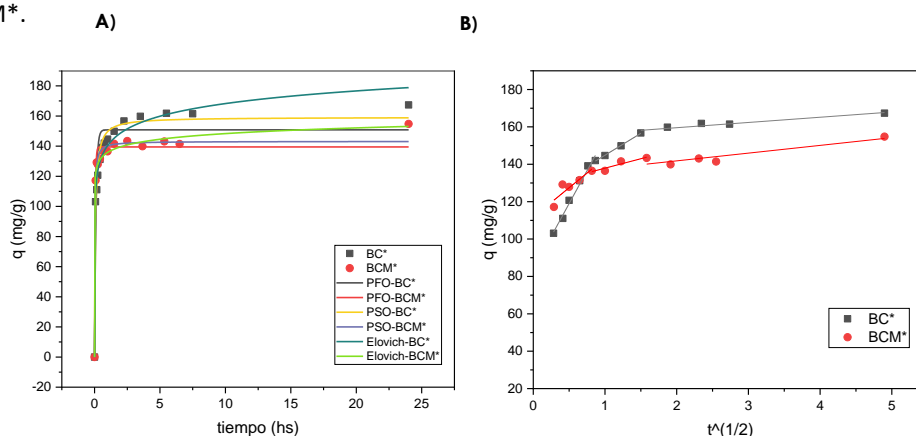


Figura 1: Datos experimentales de las cinéticas de PAR sobre BC* y BCM*. A) Incluye el ajuste de los modelos PSO, PFO y Elovich. B) Incluye el ajuste del modelo DIP.

Concluyendo, puede decirse que el aumento del área específica BET y la disminución de grupos funcionales respecto de BC, junto con altos porcentajes de adsorción y tiempos de equilibrio relativamente cortos, indican que la adsorción de moléculas orgánicas como el PAR sobre los materiales estudiados podría deberse a la interacción entre el área superficial del material y la molécula. Así, es crucial que el

material adsorbente presente alta área específica sin necesidad de contar con una gran variedad y/o cantidad de grupos funcionales. La yerba mate fue un buen precursor para obtener estos biomateriales y la respuesta magnética de BCM* es adecuada para ser manipulado mediante campos magnéticos externos.

Agradecimientos: Las autoras de este trabajo agradecen por su financiamiento a CONICET (PUE 066, PIP 11220170100987C) y al Ministerio de Ciencia y Tecnología (ANPCyT – PICT 2018 – 01536)

Referencias

- [1] V. Bernal, A. Erto, L. Giraldo, J.C Moreno, Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. *Molecules*, 2017, 1032.
- [2] S. Rodríguez-Sánchez, B. Ruiz, D. Martínez-Blanco, M. Sánchez-Arenillas, M.A Diez, J.F Marco, P. Gorria, E. Fuente, Towards advanced industrial waste-based magnetic activated carbons with tunable chemical, textural and magnetic properties. *Applied Surface Science*, 2021, 551
- [3] E. Gomez Delgado, A.L Cukierman, P.R Bonelli, Desarrollo de adsorbente para captura de CO₂ a partir de un residuo agroindustrial, Acta de la XXXIX Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente Vol. 4, 2016, pp. 09.19-09.28
- [4] F. Gao, Z. Xu, Y. Dai, Removal of tetracycline from wastewater using magnetic biochar: A comparative study of performance based on the preparation method, *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 101916.
- [5] L. Largettea, R. Pasquierb, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 495-504.

BIOCARBONES MAGNÉTICOS OBTENIDOS A PARTIR DE CÁSCARA DE GIRASOL. SÍNTESIS Y APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE IBUPROFENO

L.A. Ramirez*⁽¹⁾, **M. Alvarez**⁽¹⁾ y **V.S. Gutierrez**⁽¹⁾

(1) INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): lissette.ramirez@uns.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Se obtuvieron biocarbones (BCs) de cáscara de girasol modificados con diferentes proporciones de Fe y fuentes de N mediante una síntesis simple y rápida, para su empleo en la degradación de Ibuprofeno (IBU) por procesos de oxidación avanzada (POA), con persulfato (PS, $S_2O_8^{2-}$) y peroximonosulfato (PMS, HSO_5^-) como oxidantes. Los catalizadores fueron caracterizados mediante Espectroscopía de Absorción Atómica, Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier, Difracción de Rayos X y Análisis elemental. La degradación de IBU fue seguida por Espectroscopía UV-vis y se calculó el porcentaje de mineralización por medida de Carbono Orgánico Total, obteniéndose resultados promisorios.

A nivel mundial, la producción de aceite de girasol se encuentra entre las principales industrias de aceite comestible, por lo cual ha tomado gran relevancia la búsqueda de nuevos métodos de aprovechamiento de los residuos que la misma genera. Entre estos métodos se destaca la síntesis de biocarbón (BC), un material carbonoso obtenido a partir de la pirólisis de biomasa lignocelulósica residual, como una forma de revalorizar las cáscaras de girasol desechadas en la línea productiva. La modificación de BCs permite la obtención de materiales de gran interés, por su potencial aplicación como catalizadores en la degradación de contaminantes. Entre los métodos de degradación empleados, los procesos de oxidación avanzada (POA), que emplean aniones persulfato (PS, $S_2O_8^{2-}$) y peroximonosulfato (PMS, HSO_5^-) como agentes oxidantes se han destacado por su gran eficiencia y capacidad de lograr la mineralización de contaminantes orgánicos refractarios a compuestos inocuos como H_2O y CO_2 [1]. Es en este contexto, que se hace necesario su estudio en la degradación de contaminantes emergentes como el Ibuprofeno (IBU). Este trabajo propone el estudio de la modificación de BCs dopados con N y Fe para su uso como catalizadores en la degradación de IBU.

Se obtuvieron siete catalizadores denominados FeBC, BCPU3N, FeBCPU1N, FeBCPU2N, FeBCPU3N, FeBCU3N y FeBCPU3Nb. En un método de impregnación clásico, 5 g de biomasa (cáscara de girasol) se pusieron en contacto con una solución acuosa conteniendo sales de Fe y/o una fuente de N. Se empleó una relación 2:1 en masa de $Fe^{3+}:Fe^{2+}$, con el fin de obtener catalizadores magnéticos de fácil recuperación. La mezcla con los precursores se agitó durante 2h a 50 °C y luego se secó en estufa a 60°C. Posteriormente, se llevó a cabo la pirólisis de la biomasa pretratada, bajo corriente de N_2 , manteniendo la temperatura del horno constante durante 15 min. Las condiciones de impregnación y temperaturas de pirólisis se muestran en la Tabla 1.

Catalizador	Relación BC:Fe:N en masa	Fuente de N	Relación $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ en masa	Temperatura de pirólisis (°C)
FeBCPU1N	1:2:1	Fenilurea	2:1	450
FeBCPU2N	1:2:2	Fenilurea	2:1	450
FeBCPU3N	1:2:3	Fenilurea	2:1	450
FeBCPU3b	1:2:3	Fenilurea	2:1	600
FeBCU3N	1:2:3	Urea	2:1	450
BCPU3N	1:0:3	Fenilurea	-	450
FeBC	1:2:0	-	2:1	450

Tabla 1: Condiciones de impregnación de la biomasa y temperatura de pirólisis.

Se calculó el rendimiento a fracción sólida y líquida como una relación entre la masa de cada fracción tras la pirólisis y la masa inicial introducida en el reactor. El rendimiento a la fracción gaseosa fue calculado por diferencia. Todas las muestras fueron caracterizadas mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), Análisis Elemental, Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y Difracción de Rayos X (DRX).

Se realizó la optimización de las condiciones de reacción tomando espectros UV-Vis de la solución (en un rango de 200-700 nm) a distintos tiempos desde la adición de catalizador y oxidante, PS o PMS (presente en la sal comercial Oxone, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) a la solución de IBU, hasta el retiro del catalizador. Se calculó el porcentaje de mineralización mediante la ecuación 1, por medida del COT de la solución de IBU (COT IBU) y de la solución obtenida luego de la separación del catalizador post reacción (COT sc).

$$\% \text{ mineralización} = \frac{\text{COT IBU} - \text{COT sc}}{\text{COT IBU}} \quad (1)$$

Todos los catalizadores conteniendo Fe presentaron comportamiento magnético. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos por cálculo de rendimiento de pirólisis a las diferentes fracciones, Análisis Elemental, y EAA. Se observa un aumento en el contenido de N del catalizador al aumentar la proporción de N en la síntesis. El análisis de los espectros de FTIR mostró la presencia de una banda de gran intensidad alrededor de los 560 cm^{-1} por la interacción Fe-O en los catalizadores magnéticos. Se observaron bandas a 830 cm^{-1} características de la vibración de flexión C-H en alquenos y bandas cercanas a 1040 cm^{-1} que se relacionan con la vibración C-O-C. Alrededor de 1580 cm^{-1} se encontró una banda representativa de la flexión del enlace N-H en aminas en todos los materiales. Como se puede observar en la Figura 1a) el análisis de los difractogramas de DRX arrojó señales asociadas a la presencia de magnetita, Fe_3O_4 , en todos los catalizadores con Fe en su composición. En los catalizadores FeBCPU3Nb y BCPU3N se presentó una banda ancha asignable a la estructura de capas de compuestos aromáticos [2].

Catalizador	Análisis elemental			EAA	Rendimiento de pirólisis		
	C (%)	H (%)	N (%)	Fe (%)	BC	Líquido	Gas
FeBCPU1N	23,01	0,90	2,90	31	28,0	18,6	53,4
FeBCPU2N	27,93	1,04	3,24	34	23,0	35,9	41,1
FeBCPU3N	32,01	1,19	3,50	28	21,9	28,1	50,0
FeBCPU3Nb	53,19	2,81	8,99	7,9	24,9	16,4	58,7
FeBCU3N	18,51	0,95	3,63	38	24,4	22,1	53,5
BCPU3N	75,36	2,85	5,99	-	4,8	7,3	87,9
FeBC	26,62	0,73	0,42	28	33,8	13,6	52,6

Tabla 2: Resultados de caracterización de los catalizadores.

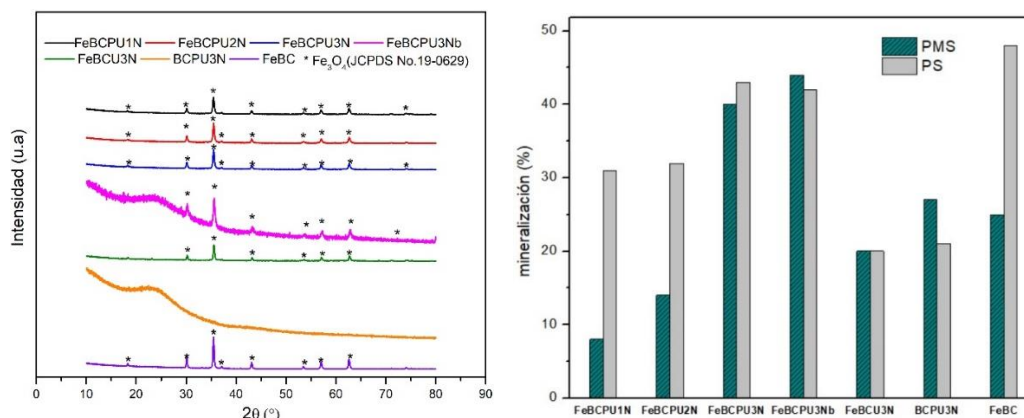


Figura 1: a) Difractogramas de los catalizadores analizados. b) Resultados de mineralización (%) obtenidos a las 6h en la degradación catalítica de IBU (20 mg de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, PS, 20 mg de Oxone, PMS, 10 mL IBU 40 ppm y 100 mg catalizador).

Los espectros Uv-vis de la solución de reacción mostraron cambios respecto a la solución de IBU con todos los catalizadores, evidenciando su degradación. En la Figura 1b) se presenta la mineralización (%) obtenida al emplear los diferentes catalizadores bajo la misma condición. La mayor mineralización (48%) fue lograda con FeBC como catalizador y PMS como oxidante. Se observó una dependencia de la mineralización obtenida con la fuente de nitrógeno empleada en la síntesis, donde el catalizador FeBCPU3N mostró un mejor desempeño que FeBCU3N. No se evidenciaron cambios significativos en los resultados de mineralización al variar la temperatura de pirólisis (FeBCPU3N, FeBCPU3Nb).

Se obtuvieron resultados promisorios para la degradación de IBU mediante POA, empleando catalizadores heterogéneos de fácil recuperación obtenidos por un método simple y rápido que permite la revalorización de residuos de la industria del aceite de girasol.

Referencias

- [1] Y. Zhao, X. Yuan, X. Li, L. Jiang, and H. Wang, "Burgeoning prospects of biochar and its composite in persulfate-advanced oxidation process," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 409. Elsevier B.V., May 05, 2021. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124893.
- [2] Y. Liu, X. Zhao, J. Li, D. Ma, and R. Han, "Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption," *Desalination Water Treat*, vol. 46, no. 1–3, pp. 115–123, 2012, doi: 10.1080/19443994.2012.677408.



DESARROLLO DE ESTRUCTURAS DE TITANIO CON POROSIDAD GRADUAL

V. García^{*(1)}, **D. Acosta**⁽¹⁾, **J. C. Jauregui**⁽¹⁾, **S. Cantero**⁽¹⁾ y **R. Lucci**⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico: valen.n.garcia@gmail.com

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

Las enfermedades degenerativas del hueso, llevan a la fabricación de tecnologías biomédicas con aspectos superficiales para asemejarse lo mejor posible a la estructura ósea no uniforme, ya que el hueso cortical es más compacto que el trabecular. Este trabajo propuso estudiar mediante la técnica de gel-casting con polvo de TiH₂ y posterior sinterización, aquellas condiciones que permitan obtener un material base Ti, con estructura de porosidad controlada en forma gradual.

La elección del titanio (Ti) como material de implante con fijación biológica se debe a sus principales características biomédicas. La generación de porosidad permitiría superar problemas en la fabricación de piezas en implantología, conduciendo al beneficio de disminuir la excesiva rigidez del Ti para aproximarse al hueso (ETi = 110 GPa y el Ehueso = 4-30 GPa) [1, 2]. El proceso de gel-casting consiste en la dispersión de un polvo, ya sea metálico o cerámico, en una solución acuosa de monómero, para formar un fluido en suspensión que puede moldearse y gelifica tomando la forma geométrica del molde [3]. El hueso, microscópicamente, está constituido por hueso cortical, el que posee la función principal de actuar mecánicamente. Por otra parte, el hueso trabecular, que posee la función metabólica del sistema [2-4].

Para la obtención de una estructura porosa gradual de Ti mediante el proceso Gel Casting, se propuso el proceso esquematizado en la fig. 1.



Figura 1: Proceso para la obtención de estructuras con porosidad gradual por Gel-Casting y sinterización.

Inicialmente, se desarrollan los moldes para la manufactura de la muestra, a través de tecnologías de impresión 3D. Se utiliza PLA como material que permite obtener el negativo de los moldes y luego caucho siliconado para la fabricación del molde final. Se realizan dos moldes en forma de anillo, para lograr la gradualidad en la porosidad desde el centro a la periferia de las muestras. Luego, se mezclan polvos de hidruro de titanio II (TiH_2) marca Sigma Aldrich, con tamaño de partícula promedio de $43 \mu m$, junto con resina acrílica en polvo, base poli-metacrilato de metilo (AR). La resina posee un tamaño máximo de partícula de $88 \mu m$. Estos polvos son mezclados con un monómero líquido, formando un gel o barro que puede ser colado por gravedad en los moldes. Inicialmente, se llena el molde correspondiente al anillo exterior, se deja secar y luego se rellena el anillo obtenido como se detalla en la fig. 1. El monómero es el encargado de iniciar la polimerización de la AR, rigidizando finalmente el gel o barro.

Una vez obtenidas las muestras, se las sinteriza en un horno eléctrico marca Sentro Tech a una temperatura de $1300 \text{ }^\circ C$, con la protección de una atmósfera de vacío propiciada por una bomba de alto vacío marca Edwards.

Finalmente, se obtienen piezas como las indicadas en la fig. 2. En éstas, se pueden diferenciar dos zonas de la estructura metalográfica, consolidadas por diferentes concentraciones de porosidad. Se obtiene mayor porcentaje de poros sobre la capa externa y, en menor proporción, sobre el núcleo de la muestra. La porosidad en ambas capas se encuentra distribuida de manera homogénea. Sin embargo, se aprecia una interfaz entre capas que está delimitada parcialmente por microgrietas que producen discontinuidades, así como presencia de macroporos ubicados aleatoriamente en la estructura porosa.

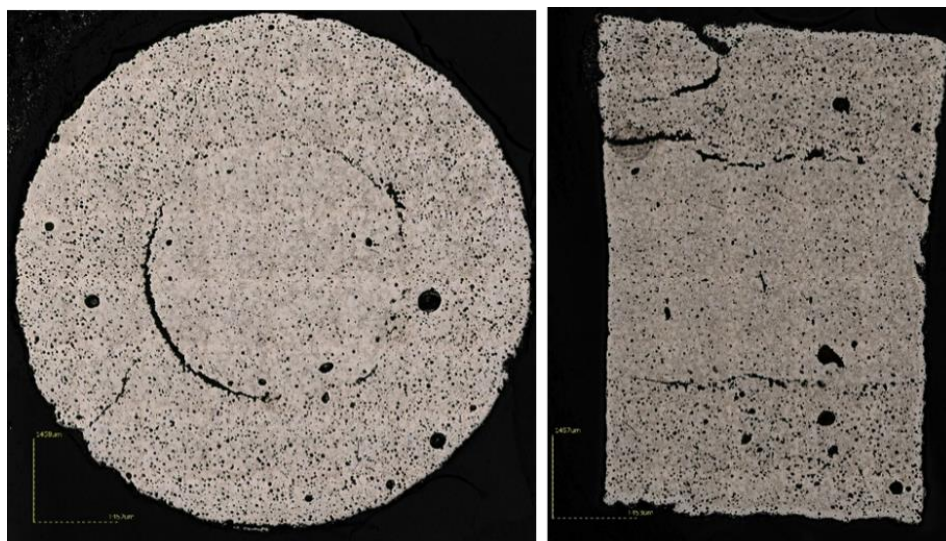


Figura 2: Imágenes micrográficas obtenidas por microscopía confocal láser en las piezas con porosidad gradual.

Los valores de porosidad obtenidos en las diferentes zonas, se exponen en la tabla 1. Se puede observar una gradualidad de este parámetro, teniéndose menor porosidad en la zona central de la muestra y aumentando hacia la superficie.

Zona	Porosidad (%)	Variación (%)
Núcleo	3,9805	3,45
Interfase	7,9905	
Periferia	11,036	

Tabla 1: Porosidad en diferentes zonas de la muestra.

Conclusión: A pesar de los defectos obtenidos en algunos intentos, la pulvimetalúrgica del titanio y el empleo de la técnica de gel-casting con posterior sinterización en vacío permitieron desarrollar estructuras con porosidad gradual.

Agradecimientos: Queremos expresar nuestro agradecimiento a la Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional de Córdoba por brindarnos los espacios y equipamientos. También, a los laboratorios LAMARX e INICSA de la Universidad Nacional de Córdoba por brindarnos su apoyo en el desarrollo experimental de nuestro proyecto. Queremos agradecer a nuestro tutor Ing. Santiago M. Cantero y a nuestro Co-tutor Ing. César A. Roure que nos brindaron su total predisposición, nos han ayudado con las actividades realizadas dentro del Laboratorio. Además, agradecer al Dr. Ing. Roberto O. Lucci por brindarnos los conocimientos técnicos y académicos relacionados con el tema a desarrollar, así como acompañarnos y apoyarnos, desde el principio de la carrera, para crecer tanto en lo profesional como en lo personal.

Referencias

- [1] Lacroix, D. (2019). Biomechanical aspects of bone repair. In *Bone Repair Biomaterials* (Second Edi). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102451-5.00003-2>.
- [2] Cantero, S. M., & Roure, C. A. (Universidad T. N. (2017). *Fabricación y caracterización de estructuras porosas de Titanio porosas*.
- [3] Guo, X. (Chalmers U. O. T. (2011). *Gel casting of high strength ceramics*.
- [4] Gil Mur, J. (2018). *Avances Tecnológicos en Implantología Oral: hacia los implantes dentales inteligentes*.

ACTIVACIÓN EFICAZ DEL PEROXIMONOSULFATO MEDIANTE CATALIZADORES DE Co SOPORTADOS SOBRE MATERIALES SENCILLOS PARA LA DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO EN SOLUCIÓN ACUOSA.

R. Goenaga^{*(1)}, A. Diez⁽¹⁾, y M. Alvarez⁽¹⁾

(1) INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

romina.goenaga@uns.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (doctorado).

En este trabajo se evalúa la eficiencia de catalizadores de Co(II) soportados sobre hematita natural y CeO₂ comercial, en la degradación catalítica de ibuprofeno (IBU) en solución acuosa, empleando al anión peroximonosulfato (PMS) como agente oxidante. La degradación del IBU se siguió por espectrometría UV-Visible y espectrometría de fluorescencia empleando diferentes concentraciones de contaminante (10, 20 y 40 ppm). Se determinó el grado de mineralización a través de medidas de carbono orgánico total (COT). Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía FT-IR, y el contenido y lixiviado metálico se determinaron por espectroscopía de absorción atómica (EAA).

En los últimos años ha crecido el interés sobre las características de las aguas residuales de origen antropogénico y su incidencia en el medio ambiente. En especial, los “contaminantes emergentes” (CE), son un grupo de compuestos (mayormente orgánicos) que generan una mayor preocupación debido a su potencial impacto nocivo en la vida acuática, terrestre e inclusive en la salud humana. En particular, se han encontrado drogas antiinflamatorias no esteroideas (AINE) en las plantas de tratamiento de aguas residuales y en los cuerpos de agua debido al incremento en la tasa de consumo generada por la presión demográfica. El ibuprofeno (ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil) propanoico, IBU) se encuentra dentro de este grupo de fármacos de venta libre, que tiene la propiedad de ser analgésicos, antiinflamatorios y antipiréticos. El interés en el estudio del IBU radica en su naturaleza bioactiva y su difícil eliminación con métodos de tratamiento convencionales [1]. Es por esto, que una alternativa promisoriosa para su eliminación de ambientes acuáticos se centra en los procesos de oxidación avanzada (POA) [2]. Los POA involucran la degradación de especies orgánicas a través de la generación in situ de especies reactivas de oxígeno (ROS) como las principales especies oxidantes. En particular, los radicales SO₄^{•-} se pueden producir a través de la activación del anión peroximonosulfato (PMS, HSO₅⁻). El empleo de catalizadores metálicos heterogéneos en los POA aumenta la producción de radicales, volviendo más efectivo el proceso en general. Es por esto que, en este trabajo se evalúa el empleo de catalizadores de Co(II) soportados sobre óxido de cerio (CeO₂) y hematita (Ht, α-Fe₂O₃) en la reacción de degradación de IBU utilizando PMS como agente oxidante.

Los catalizadores se prepararon mediante el método de impregnación a humedad insipiente utilizando una solución al 31 % de la sal Co(NO₃)₂•6H₂O y como soportes el CeO₂ comercial (Rhône Poulenc, Acalys HSA 5) y una muestra de Ht natural. Los materiales obtenidos se nombraron Co-CeO₂ y Co-Ht, respectivamente.

Las experiencias de degradación se llevaron a cabo con soluciones de IBU de concentraciones 10, 20 y 40 ppm a 30 CC sin ajuste de pH. Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempo predeterminados, se filtraron y el líquido sobrenadante se analizó por; espectroscopia UV-Vis (λ = 200 – 600 nm) monitoreándose la disminución de la banda a 221 nm característica del IBU, y por espectrometría de fluorescencia (λ_{ex}= 219,8 nm, λ_{emi}= 250-700 nm) observando la desaparición de la banda de excitación a 282 nm. Se realizaron experiencias control de degradación, monitoreadas por espectroscopia UV-Vis, tanto en ausencia de catalizador como de oxidante y se evaluó la actividad catalítica de los soportes. Además, por fluorometría se evaluó la presencia de especies fluorescentes provenientes del agente oxidante. La concentración de PMS remanente en el líquido residual de reacción se determinó por el método propuesto en [3]. En todos los casos la reacción se siguió hasta consumo completo de PMS. Para la determinación del grado de mineralización del IBU se realizaron medidas de carbono orgánico total (COT).

El difractograma del catalizador Co-Ht presenta perfiles de difracción típicos para la hematita (JCPDS No.33-0664) y no se observan picos atribuibles a especies oxidicas de cobalto. Además, se pueden apreciar

señales adicionales atribuidas a la probable presencia de cuarzo y la arcilla montmorillonita en la muestra [4]. Para el caso de Co-CeO₂, se observa un perfil típico de la estructura fluorita del CeO₂.

El contenido y lixiviado metálico de los catalizadores se presentan en la Tabla 1. La carga de Co en ambos soportes es similar a la carga nominal. El lixiviado metálico de baja magnitud, determinado luego de 240 min de reacción, pone de manifiesto la estabilidad de los materiales preparados.

Catalizador	Contenido metálico (g%)	Lixiviado metálico (g%)
Co-Ht	3,26	5,28
Co-CeO ₂	4,64	6,14

Tabla 1: Análisis químico de los catalizadores, porcentaje de lixiviado y % de mineralización.

Las experiencias control (IBU + oxidante; IBU + catalizador; IBU + oxidante + soporte) verificaron que los perfiles de degradación UV-Vis de la solución de IBU no presentan cambios significativos luego de 240 min de reacción, por lo que se infiere que el oxidante, el catalizador y el soporte por sí solos no son suficientes para degradar el contaminante. Asimismo, las seguidas por fluorometría demostraron que el oxidante por sí solo no genera especies fluorescente por lo que se concluye que las señales observadas por esta técnica en las reacciones de degradación, son atribuibles al IBU y sus subproductos de degradación.

En las reacciones de degradación seguidas por espectroscopía UV-Vis se observa que el espectro del IBU muestra bandas a 221,5 y 265 nm asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático de su estructura. A medida que la reacción avanza la banda de mayor intensidad (221,5 nm) comienza a desaparecer, mientras que la banda a 265 nm aumenta su intensidad y su máximo se desplaza hacia longitudes de onda menores, hasta que comienza a disminuir su intensidad y desaparecer completamente cuando el IBU se degrada completamente. Por espectrometría de fluorescencia, se puede ver que el IBU presenta una banda de excitación de mayor intensidad a 282 nm atribuible a los compuestos aromáticos. Cuando la reacción se lleva a cabo la intensidad de esta banda disminuye hasta su completa desaparición.

La Figura 1 (a) muestra la variación en la concentración del IBU en las reacciones de degradación, utilizando el catalizador Co-CeO₂ en las diferentes soluciones de IBU. En ella se muestra que luego de 60 min de reacción, la degradación del IBU es del 100 %, en todos los casos. Por otro lado, se realizaron las mismas experiencias utilizando el catalizador Co-Ht, pudiéndose observar que la degradación ocurre más rápidamente. En este caso, la desaparición del IBU se da en los primeros 10 minutos para las soluciones menos concentradas (10 y 20 ppm), con un % de degradación de IBU > 85% en el caso de la solución de 40 ppm. Sin embargo, la desaparición completa del contaminante se produce luego de 20 minutos de reacción.

En la Figura 1 (b) se puede observar un gráfico comparativo de la degradación oxidativa de IBU con sendos catalizadores luego de 10 min de reacción, quedando de manifiesto que el catalizador Co-Ht resulta ser el más eficiente en las condiciones estudiadas. Se evaluó el porcentaje de mineralización luego de 240 min de reacción, con resultados significativos y promisorios (Tabla 2).

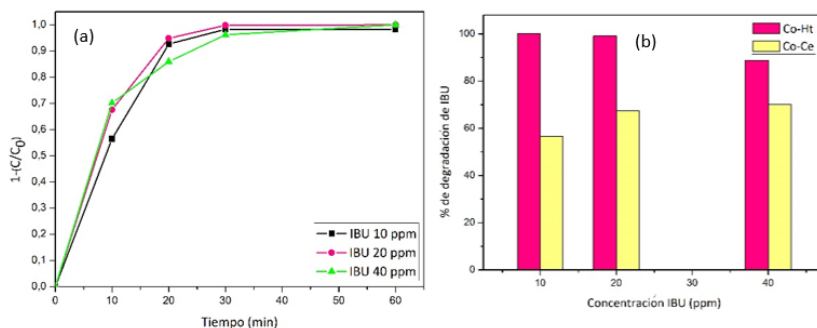


Figura 1: (a) Degradación de IBU utilizando el catalizador Co-CeO₂. (b) Gráfico comparativo del porcentaje de degradación en los primeros 10 minutos con los dos catalizadores preparados, determinado por fluorescencia.

Catalizador	% Mineralización Concentración IBU		
	10 ppm	20 ppm	40 ppm
Co-Ht	76,9	67,0	67,1
Co-CeO ₂	73,2	73,7	68,1

Tabla 2: Porcentaje de mineralización de IBU luego de 240 min de reacción.

Por lo expuesto anteriormente, se puede concluir que ambos catalizadores, preparados a partir de soportes sencillos y económicos, resultaron activos y estables para la degradación de IBU en diferentes

concentraciones, con niveles de lixiviado metálico considerablemente bajos y porcentajes de mineralización significativos. El material Co-Ht se destacó en términos de eficiencia, en la degradación de la solución de IBU de menor concentración (10 ppm) en los estadíos más tempranos de la reacción, y en el grado de mineralización. Se prevé seguir estudiando las condiciones de reacción con el fin de obtener mayor información acerca de la estabilidad en términos de reuso en ciclos sucesivos de degradación, y además proponer un mecanismo de degradación del contaminante.

Agradecimientos: A la Universidad Nacional del Sur, y al ANPCyT, por los fondos suministrados. R. Goenaga es becaria UNS. A. Diez es investigadora UNS. M. Alvarez es investigadora CONICET/UNS.

Referencias

- [1] S. Chopra and D. Kumar, Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation, *Heliyon*, vol. 6, no. 6. 2020.
- [2] J. Rodríguez-Chueca, C. García-Cañibano, M. Sarro, A. Encinas, C. Medana, D. Fabbri, P. Calza and J. Marugan. Evaluation of transformation products from chemical oxidation of micropollutants in wastewater by photoassisted generation of sulfate radicals, *Chemosphere*, vol. 226, pp. 509–519, 2019.
- [3] S. Waclawek, K. Gröbel, and M. Černík, Simple spectrophotometric determination of monopersulfate, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 149, pp. 928–933. 2015.
- [4] I. Jeon and K. Nam, Change in the site density and surface acidity of clay minerals by acid or alkali spills and its effect on pH buffering capacity, *Sci Rep*, vol. 9, no. 1. 2019.



REMOCIÓN DE ROJO CONGO UTILIZANDO AEROGELAS BIOPOLIMERICAS

M. Kloster*, M.A. Mosiewicki y N.E. Marcovich

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) – CONICET – Facultad de Ingeniería,
Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): melina.kloster@intema.gob.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Se obtuvieron aerogeles a partir de liofilizar hidrogeles entrecruzados con glutaraldehído (GA) basados en quitosano (Q) y modificados con el agregado de microcristales de celulosa (MCC). Estos fueron caracterizados mediante la evaluación de su densidad, porosidad, grado de hinchamiento y estabilidad en medio acuoso, propiedades que resultaron dependientes de la composición. Para evaluar su comportamiento como adsorbentes se realizaron ensayos de cinética empleando el colorante Rojo Congo (RC). Los datos experimentales se ajustaron mediante el modelo de pseudo-segundo orden (PSO) en ambos aerogeles (con y sin MCC). Los aerogeles modificados presentaron mayor capacidad de adsorción en las condiciones estudiadas.

A pesar de que la industria textil juega un papel importante para las economías del mundo, acarrea consigo serios problemas medioambientales. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS), entre el 17 y 20% de la contaminación del agua es causada por los tratamientos de teñido de la industria textil. Los efluentes vertidos contienen colorantes que, entre otros químicos peligrosos, provocan pérdida del balance ambiental, aumento en la demanda química y biológica de oxígeno y alteran el pH del medio. Los colorantes azoicos, entre los que se encuentra el Rojo Congo (RC), son no biodegradables, recalcitrantes y carcinógenos debido a la presencia del enlace $-N=N-$ en su estructura [1]. Por estas razones el desarrollo de tecnologías para su remoción es fundamental. Entre ellas, el proceso de adsorción resulta una alternativa sumamente prometedora debido a su facilidad de operación, relativo bajo costo, disponibilidad de tipos de adsorbentes, etc. [2]. Los aerogeles son materiales porosos de muy baja densidad que presentan alta área superficial específica y, al ser monolíticos, no es necesario recurrir a técnicas como la ultracentrifugación y/o filtración para su separación de las soluciones a tratar. Para la síntesis de estos aerogeles por medio de liofilización se utilizaron como materia prima biopolímeros como son el quitosano (Q) y la celulosa en forma de microcristales (MCC). El Q es un polímero natural, biodegradable y no tóxico que se extrae exoesqueletos de crustáceos comestibles y presenta excelente capacidad de adsorción de especies iónicas debido a los grupos amino presentes en su estructura. Los MCC pueden ser obtenidos de cualquier material con un alto contenido de celulosa a partir de diferentes métodos y son ampliamente utilizados como relleno debido a sus excelentes propiedades como alta cristalinidad, alta resistencia mecánica, baja densidad y biodegradabilidad, entre otras [3]. Además, poseen en su estructura un gran número de grupos $-OH$ que pueden interaccionar mediante puentes de hidrógeno con otras sustancias.

El material con MCC (Q-GA-MCC) se obtuvo a partir de 75 mL de solución conteniendo 4 g de Q en ácido acético diluido. Los MCC (4 g) se suspendieron en 25 mL del ácido acético 2%v/v y se mezclaron con la solución de Q. Para obtener el material sin agregado de MCC (Q-GA), se partió de 100 mL de solución 4%p/v de quitosano en ácido acético diluido (2%v/v). Dichas soluciones se mezclaron con 25 mL de solución conteniendo 1%p/p_Q de glutaraldehído (GA) en agua. Las mezclas se colaron en moldes, se dejaron gelar durante 24 h y se liofilizaron por 72 h, obteniéndose los materiales de estudio. La densidad se determinó como el cociente entre la masa y el volumen de muestra, la porosidad accesible se determinó por inmersión en etanol, el grado de hinchamiento por inmersión en agua destilada y, al secar las muestras, fue posible obtener el porcentaje de masa conservado luego del ensayo, que es la forma de obtener la estabilidad en medio acuoso (Tabla 1).

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)	Grado de hinchamiento (g _{H2O} /g _{muestra})	Estabilidad (% conservado)	Ajuste PSO			
					k ₂ (g/(mg _{RC} min))	q _e (mg _{RC} /g)	k ₂ q _e ² (mg _{RC} /(g min))	R ²
Q-GA	0.059	77	78.2	48	3.93E-3	17.434	1.1945	0.996
Q-GA-MCC	0.107	44	26.7	85	8.64E-5	59.137	0.3022	0.968

Tabla 1: Propiedades de las muestras analizadas.

Para probar el desempeño de los materiales como adsorbentes se utilizó el colorante RC. Una fracción de cada material se puso en contacto con soluciones de RC de 100 mg/L en una relación de 0.06g_{muestra}:40 mL_{solución} durante intervalos de tiempo prefijados. El pH inicial de las soluciones fue de 6 ± 0.4. Cumplido cada intervalo, el adsorbente se removió de las soluciones y se midió la absorbancia de las mismas por medio de espectroscopía UV-visible, para determinar por diferencia, la cantidad de colorante transferido al sólido. Los resultados de estos ensayos se observan en la Fig. 1. También se registró el pH final de los sobrenadantes, este se halló entre 4.6 y 5.4 para ambas muestras. El pH disminuyó con el tiempo de contacto principalmente a causa de la naturaleza ácida del material debido a la utilización de ácido acético en la obtención del mismo. En las condiciones finales de pH el Q se halla cargado positivamente, lo que incrementaría la atracción electrostática entre el biopolímero y el colorante aniónico, favoreciendo el proceso de adsorción. Los datos experimentales de cinética de adsorción pudieron modelarse en ambos casos con el modelo de pseudo-segundo orden (PSO – Ec. 1), donde q_t y q_e son las capacidades de adsorción para un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente y k₂ es la constante de velocidad del modelo. El producto k₂ q_e² representa la velocidad inicial de adsorción. Los parámetros del modelado se reúnen en la Tabla 1. Este modelo asume que la etapa limitante de la velocidad del proceso de adsorción es la quimisorción y no la etapa de transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del material. Esto se evidencia en que la velocidad de adsorción disminuye conforme el adsorbente se satura.

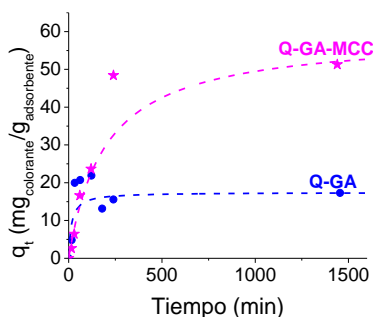
$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (1)$$


Figura 1: Cinética de adsorción

La utilización de MCC en las muestras provoca un aumento en la densidad a la vez que mejora notablemente la estabilidad del material en medio acuoso; por otra parte, disminuye su grado de hinchamiento y porosidad accesible. El grado de hinchamiento se encuentra influenciado por la accesibilidad del agua en la estructura, y por la capacidad que tenga esta de expandirse. Se observa que la muestra Q-GA se hincha más que la que contiene MCC, esto podría deberse a que existen interacciones fuertes entre el Q y los MCC, provistas en medio ácido por grupos amino del Q, que se encuentran en su forma protonada (-NH₃⁺) y los grupos -OH presentes en la celulosa. La interacción se debe a la formación de puentes de hidrógeno y/o ion-dipolo, incrementando el entrecruzamiento entre las cadenas de polímero [4]. Esta forma de entrecruzamiento, sumada al entrecruzamiento químico con GA, sería también la responsable de la mayor estabilidad del material en medio acuoso. Los poros de los aerogeles se forman durante la etapa de liofilización, en la cual los cristales de hielo, formados durante el congelamiento, se evaporan dejando vacío el espacio que ocupaban. Si la mezcla de partida es muy viscosa o posee cargas, como es el caso de la muestra Q-GA-MCC, se dificultará que los cristales de hielo que se formen durante el congelamiento logren unirse formando una estructura de poros interconectada, provocando un menor porcentaje de poros accesibles en la muestra final. Aunque un mayor grado de hinchamiento y porosidad

accesible son propiedades deseables para el proceso de adsorción en “batch”, los resultados obtenidos de los ensayos con RC demuestran lo contrario. La forma por la que el material adsorbe colorante es fundamentalmente mediante atracción electrostática entre los grupos amino del quitosano, que al pH del experimento se encuentran protonados, y los grupos $-\text{SO}_3^-$ del colorante, aunque también se hallan involucradas fuerzas de atracción secundarias como puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. La mayor capacidad de adsorción de las muestras conteniendo MCC podría deberse a una mayor exposición de los grupos amino del quitosano, que actúan como sitios de reacción y coordinación, y de grupos hidroxilo presentes en la celulosa [4]. Por otra parte, la muestra Q-GA presenta una mayor velocidad inicial de adsorción, lo que estaría asociado a un mayor grado de hinchamiento que permite una más rápida penetración del colorante en la estructura. La desviación de los datos experimentales con respecto al modelo PSO se puede relacionar a la inestabilidad de dicha muestra en medio acuoso.

En conclusión, se lograron sintetizar materiales basados en Q para ser utilizados como adsorbentes de colorantes provenientes de la industria textil que fueron modificados para mejorar sus propiedades mediante el agregado de MCC. Se observó que el agregado de MCC tiene un gran impacto en las propiedades y capacidad de adsorción del colorante RC.

Agradecimientos: Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación (ANPCyT, PICT-2017-1318, PICT 2019-2677 y PICT 2021-0153) y la Universidad Nacional de Mar del Plata (Proyecto 15/G625 - ING629/21). Agradecemos a la Universidad Nacional de Mar del Plata, además, por la beca otorgada a la Ing. Melina Kloster.

Referencias

- [1] Sarkar, S., et al. Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes. *Water Conservation Science and Engineering*, 2, 2017, 121-131.
- [2] M. Kumar, et al. Biopolymer modified transition metal spinel ferrites for removal of fluoride ions from water, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2019, 12, 100237.
- [3] Ozen, E., et al. Effects of microcrystalline cellulose on some performance properties of chitosan aerogels. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 2021, 23.
- [4] Yasmeen, et al. Chromium (VI) ions removal from tannery effluent using chitosan-microcrystalline cellulose composite as adsorbent. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem*, 2016, 10(4), 1-14.

MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS: CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN COMO CATALIZADORES ÁCIDOS HETEROGÉNEOS PARA REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

C. M. Loffredo^{*(1)}, M. Alvarez⁽²⁾

(1) INQUISUR/Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina.

*camila.loffredo@uns.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Se sintetizaron catalizadores ácidos heterogéneos por dos métodos de funcionalización sobre MCM-41. Los materiales (M-NH-S y M-SH-S) se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), análisis termogravimétrico (TG) y espectrometría de emisión atómica por plasma inducido (ICP-AES). Además, se evaluó su actividad catalítica en reacciones de esterificación de diferentes ácidos grasos modelo con metanol, considerando su potencial uso para la síntesis de biodiesel.

La preocupación por la disminución de las reservas de combustibles fósiles y el calentamiento global asociado a las emisiones antropogénicas de CO₂ contribuye a impulsar la revolución de las energías renovables, en particular en lo tendiente a la obtención de biocombustibles. Estos ofrecen numerosas ventajas respecto de los derivados del petróleo, ya que son no tóxicos, respetuosos con el medio ambiente, y su uso contribuye a la reducción de la emisión de compuestos nocivos, además de fomentar la conservación de los recursos naturales [1].

El biodiesel, compuesto por ésteres metílicos de ácidos grasos, es un biocombustible que puede obtenerse a través de la esterificación de aceites vegetales o grasas animales con alcohol. Sin embargo, su producción industrial actual implica un consumo energético elevado, lo que no resulta en un proceso ambientalmente amigable por lo que, al presente, la investigación se centra en la exploración de nuevos catalizadores ácidos sólidos sostenibles. Entre los beneficios del uso de estos materiales se destaca su insensibilidad al contenido de ácidos grasos (AG) libres, la eliminación del paso de lavado y la fácil separación y regeneración del catalizador. Además, se reducen problemas de corrosión y formación de jabones, causado por catalizadores ácidos y básicos en fase homogénea, respectivamente [2].

En este contexto, existen en la literatura varios estudios vinculados con el uso de materiales silíceos mesoestructurados con potencial para emplearlos como catalizadores ácidos heterogéneos y con actividad significativa para una amplia gama de transformaciones orgánicas, incluidas las reacciones de esterificación [3]. Estos materiales presentan mesoporos en los que se puede minimizar significativamente el problema de la difusión para que los reactivos accedan a los sitios activos del catalizador. Asimismo, pueden incorporarse en la matriz silícea grupos funcionales que modifiquen sus propiedades fisicoquímicas de acuerdo a la reacción de interés [4]. Es por esto que el objetivo de este trabajo es estudiar la actividad de catalizadores mesoporosos ácidos en la reacción de esterificación de tres ácidos grasos modelo, como son el ácido cáprico (AC, C10:0), ácido láurico (AL, C12:0) y ácido mirístico (AM, C14:0).

Para la preparación de MCM-41 se utilizó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y silicato de sodio (Na₂SiO₃), en una relación molar 3.4SiO₂:1CTAB:286H₂O [5] y ajustando el pH a 10 con HNO₃ 1 M. La solución se colocó en estufa a 80 CC durante 8 h y luego se mantuvo a temperatura ambiente 15 h. El sólido obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se calcinó a 550 CC (5 h, 1 CC/min). Para la funcionalización, se activó previamente la MCM-41 en estufa a 110 CC durante 12 h.

El catalizador M-NH-S se obtuvo modificando el método propuesto por Ng y col. [6] a partir de la aminopropilación del soporte (MCM-41) con (3-aminopropil)trióxosilano (APTES) en tolueno bajo atmósfera de N₂ (70 CC, 5 h, M-NH), y posterior tratamiento con 1,3-propanosulfona como agente sulfonante, en tolueno (70 CC, 24 h). El catalizador M-SH-S se sintetizó funcionalizando MCM-41 con (3-mercaptopropil) trimetoxisilano (MPTMS) en tolueno a 70 CC, bajo atmósfera de N₂ durante 24 h (M-SH). La posterior oxidación se realizó con H₂O₂ 30% durante 24 h bajo agitación constante [7].

Los perfiles de difracción de rayos X (DRX) del soporte y los materiales funcionalizados son típicos de la estructura mesoporosa hexagonal de MCM-41, confirmando que no hay cambios estructurales luego de

la funcionalización (Tabla 1). La disminución del parámetro de red hexagonal a_0 permite inferir la modificación del soporte por la interacción con los agentes funcionalizantes. A través de la técnica de espectroscopía infrarroja (FT-IR) se pudo corroborar tal cambio.

El porcentaje de materia orgánica en los catalizadores se calculó a través de estudios de termogravimetría (TG) en un intervalo de temperatura de 20 - 800 CC (Fig. 1). Las pérdidas de masa de cada material en los intervalos de temperatura de 100-600 CC permiten inferir el grado de sulfonación de cada catalizador (Tabla 1). Se realizaron análisis de espectroscopía de plasma inducido (ICP) para evaluar el contenido de S de los materiales.

Material	(100) (2 θ)	a_0 ($a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$) (nm)	% sulfonación (mmol/g MCM-41)	Contenido de S (g%)
MCM-41	2,34C	4,360	-	-
M-NH-S	2,52C	4,048	1,33	3,79%
M-SH-S	2,26C	4,514	0,40	2,78%

Tabla 2. Caracterización de los materiales mesoporosos sintetizados.

Se estudió la actividad catalítica de los sólidos sintetizados en la reacción de esterificación de AC, AL y AM con metanol (MeOH) a 60 CC durante 120 minutos. Para evaluar la cinética se tomaron alícuotas cada 20 minutos, y se analizaron por cromatografía gaseosa con detector FID. Se realizaron reacciones complementarias, como la esterificación de los ácidos sin presencia de catalizadores. En este sentido, en la reacción de esterificación de AM se registraron conversiones >96 % y >80% a los 120 min reacción con M-NH-S (Fig. 2) y M-SH-S respectivamente. Pudo observarse que el AG de cadena alifática más larga (C14) experimentó una mayor conversión que los AG de cadena corta (C12 y C10). Esto se condice con el mecanismo propuesto por Silva y col [2]: la reactividad del ácido carboxílico aumenta a mayor longitud de la cadena alifática de los AG (consecuencia directa del efecto inductivo que supera al estérico), mejorando la capacidad donora de electrones del ácido, favoreciendo la protonación del oxígeno carboxilato y consecuentemente el ataque nucleofílico por parte del alcohol.

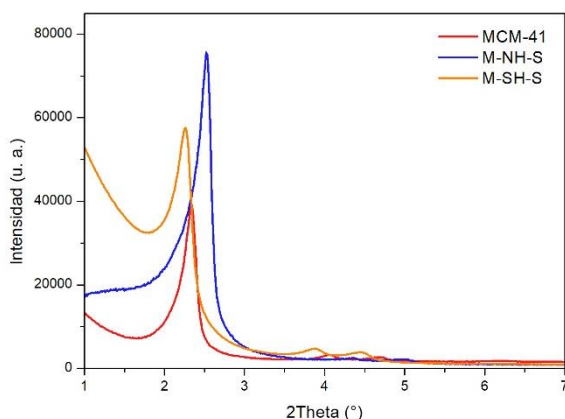


FIGURA 7. PERFILES DE DIFRACCIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

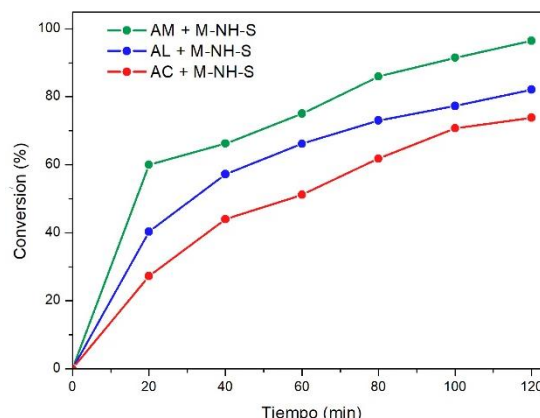


FIGURA 8. ESTERIFICACIÓN DE LOS DIFERENTES AG CON M-NH-S

En conclusión, se sintetizaron catalizadores heterogéneos ácidos basados en soportes silíceos mesoporosos, por dos vías de funcionalización, los cuales fueron caracterizados y resultaron altamente activos para la esterificación de ácido mirístico en las condiciones presentadas. Los catalizadores pudieron ser retirados fácilmente del medio de reacción y presentan potencial para ser reutilizados. El catalizador más eficiente fue M-NH-S, lo cual podría deberse a un mayor grado de funcionalización respecto del material M-SH-S.

Agradecimientos. Este proyecto fue parcialmente financiado por PGI UNS 24/Q096. C. Loffredo es becaria CONICET y M. Alvarez es investigadora CONICET.

Referencias

- [1] O. M. Ali, R. Mamat, M. G. Rasul, and G. Najafi, "Potential of biodiesel as fuel for diesel engine," in *Clean Energy for Sustainable Development: Comparisons and Contrasts of New Approaches*, 2017, pp. 557–590.
- [2] S. M. Silva, A. F. Peixoto, and C. Freire, "Organosulfonic acid functionalized montmorillonites as solid catalysts for (trans) esterification of free fatty acids and (waste) oils," *Renew. Energy*, vol. 146, pp. 2416–2429, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.08.073.
- [3] A. de N. de Oliveira *et al.*, "Mining waste valorisation to catalytically active mesoporous materials for the esterification of fatty acid palm oil waste," *Mol. Catal.*, vol. 528, no. December 2021, 2022, doi: 10.1016/j.mcat.2022.112504.
- [4] E. M. Björk *et al.*, "Mesoporous silica and carbon based catalysts for esterification and biodiesel fabrication—The effect of matrix surface composition and porosity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 533, no. 17, pp. 49–58, 2017, doi: 10.1016/j.apcata.2017.01.007.
- [5] M. T. Bore, M. P. Mokhonoana, T. L. Ward, N. J. Coville, and A. K. Datye, "Synthesis and reactivity of gold nanoparticles supported on transition metal doped mesoporous silica," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 95, no. 1–3, pp. 118–125, 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2006.05.007.
- [6] E. P. Ng, S. N. Mohd Subari, O. Marie, R. R. Mukti, and J. C. Juan, "Sulfonic acid functionalized MCM-41 as solid acid catalyst for tert-butylation of hydroquinone enhanced by microwave heating," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 450, pp. 34–41, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2012.09.055.
- [7] G. Mohammadi Ziarani, N. Lashgari, and A. Badii, "Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica (SBA-Pr-SO₃H) as solid acid catalyst in organic reactions," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 397, pp. 166–191, 2015, doi: 10.1016/j.molcata.2014.10.009.

EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS EN EL COMPORTAMIENTO TERMOMECAÍNICO DE LINERS POLIMÉRICOS PARA EL ALMACENAMIENTO SEGURO DE HIDRÓGENO

J. Soldani*⁽¹⁾, L. Asaro⁽¹⁾, E. Rodríguez⁽¹⁾

(1) Instituto de investigaciones en ciencia y tecnología de materiales (INTEMA), Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): soldanijuli@gmail.com

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado)

Los tanques tipo IV (liner de polímero y refuerzo material compuesto reforzado con fibra de carbono) se emplean eficientemente para almacenar hidrógeno a alta presión, pero hasta el momento no se ha podido superar comercialmente el límite de contener más del 7,5% de su peso en hidrógeno, especialmente debido a los altos factores de seguridad requeridos. Es por ello que en este trabajo se propone mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno mediante el uso de nanopartículas inorgánicas en la formulación de los materiales empleados en los tanques. Se llevaron a cabo ensayos mecánicos y térmicos y se obtuvieron propiedades que se utilizarán para alimentar modelos de inteligencia artificial y simulación numérica para determinar el diseño final del tanque más eficiente en términos de cantidad de material utilizado, resistencia mecánica y seguridad.

El uso del hidrógeno como fuente de energía requiere de un importante avance en el desarrollo de tecnologías de almacenamiento que permitan su uso como vector energético. Una de las principales problemáticas asociadas al almacenamiento de hidrógeno es la necesidad de almacenarlo a presiones elevadas, que pueden oscilar entre 350 y 700 bares dependiendo de la aplicación. Para abordar esta problemática, los tanques tipo IV (Figura 1) se han presentado como una solución eficiente, debido a su capacidad de ofrecer un excelente comportamiento mecánico y de permeación de gas, a la vez que reducen significativamente el peso del contenedor. Estos tanques se componen de un *liner* polimérico, generalmente de polietileno de alta densidad (HDPE) o poliamidas, y un recubrimiento de material compuesto, que suele estar conformado por fibras de carbono y resina epoxi. A pesar de los avances en la fabricación de estos recipientes, aún no se ha logrado comercializar tanques que puedan contener más del 7,5% de su peso en hidrógeno [1], principalmente debido a los altos factores de seguridad que se requieren para su uso seguro. Si bien se han llevado a cabo estudios que abordan de manera independiente las problemáticas asociadas a los materiales utilizados, como la modificación de los polímeros para reducir la difusividad del hidrógeno [2] o la incorporación de retardantes de llama para evitar la degradación térmica [3], aún no se ha llevado a cabo un enfoque integral que estudie la problemática del estrés térmico en combinación con la permeación del hidrógeno en este tipo de recipientes. Es importante tener en cuenta que estos tanques pueden estar expuestos a una amplia gama de temperaturas durante las operaciones de carga y descarga, que van desde los -40°C hasta los 85°C, así como también pueden ser sometidos a situaciones de riesgo de incendios, lo que resalta la necesidad de estudiar la problemática integralmente.



Figura 1: Esquema del primer prototipo de tanque tipo IV fabricado en INTEMA.

Con el objetivo de mejorar las propiedades termo-mecánicas de los tanques tipo IV, en este trabajo se propone incorporar nanopartículas inorgánicas a los materiales que los conforman. En cuanto al *liner*, se ha diseñado y fabricado un sistema de rotomoldeo de tamaño reducido que permite obtener piezas planas de HDPE para la extracción de probetas destinadas a diferentes ensayos térmicos y mecánicos. En una primera etapa se fabricó una pieza de HDPE sin aditivos y se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), ensayos dinámico-mecánicos (DMA), tracción uniaxial e índice de fluidez (MFI) para caracterizar su comportamiento mecánico y térmico. En este sentido, se fabricarán diferentes mezclas de HDPE con nanopartículas inorgánicas para evaluar su efecto frente a las sollicitaciones a las que estarán expuestos los tanques tipo IV. En la Figura 2 se pueden observar los diferentes ensayos realizados al material virgen. El análisis DMA se realizó en un rango de temperatura de 20°C a 140°C y una frecuencia de 1 Hz, los resultados muestran que el módulo de almacenamiento del HDPE disminuye con la temperatura al igual que el módulo de pérdida. El análisis de TGA se realizó desde temperatura ambiente hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno, el resultado muestra que el HDPE tiene un solo evento de degradación térmica que comienza a los 370°C y finaliza a los 500°C, con una velocidad máxima de degradación en torno a los 473°C. El DSC permite obtener información sobre la temperatura de fusión y el grado de cristalinidad del HDPE, estos valores son de 128°C y 57,7%, respectivamente. Por último, el ensayo de tracción uniaxial realizado sobre 5 probetas arrojó un módulo, a temperatura ambiente, de 435 MPa y una tensión de fluencia de 17,2 MPa.

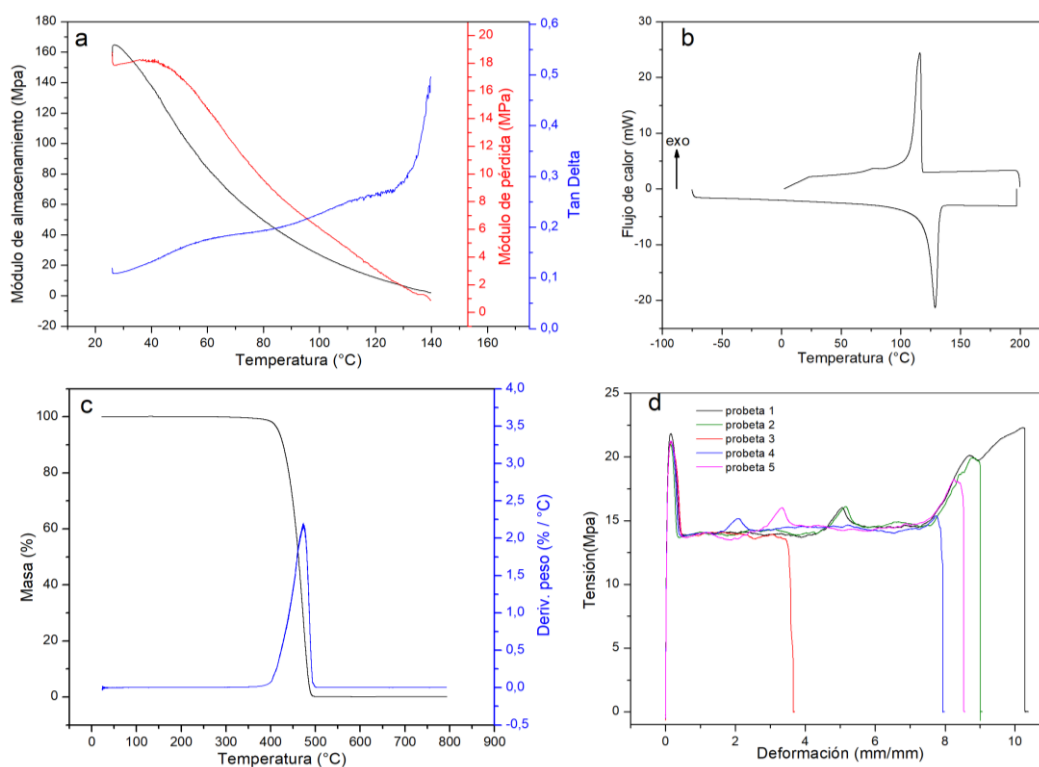


Figura 2: Resultados de ensayos termo-mecánicos de HDPE. a) TGA b) DSC c) DMA d) Tracción uniaxial.

Como el objetivo de este trabajo es mejorar las propiedades termo mecánicas de los tanques tipo IV de forma integral, se llevará a cabo un estudio similar al realizado para el *liner* polimérico en los materiales que conforman el recubrimiento. En este caso, se evaluará el efecto de la incorporación de nanopartículas inorgánicas en las resinas epoxi empleadas en el procesamiento por *filament winding*, con el fin de aumentar la resistencia a los esfuerzos térmicos y mecánicos del producto final. La inclusión de estas nanopartículas permitirá mejorar la distribución de tensiones en la estructura del material compuesto, lo que se traducirá en una mayor capacidad para resistir impactos y cargas de presión, reduciendo el riesgo de fallas prematuras y mejorando así la relación resistencia-peso del tanque.

Una vez obtenidos los resultados del estudio de los materiales compuestos para el recubrimiento del tanque, se procederá a su análisis y modelización a través de técnicas de inteligencia artificial y simulación numérica. Se alimentará un modelo numérico y una red de inteligencia artificial basada en algoritmos

evolutivos, con el objetivo de determinar la secuencia de laminado y la geometría más eficiente en términos de cantidad de material utilizado y resistencia mecánica. Para ello, se utilizará el modelo de elementos finitos para obtener el diseño final del tanque, teniendo en cuenta todos los componentes que forman parte de este, como los *end-bosses*, el *liner* y el recubrimiento. Este diseño se fabricará y se someterá a diferentes ensayos mecánicos, térmicos y de permeación para validar el desarrollo y garantizar la seguridad y eficiencia del almacenamiento de hidrógeno.

Referencias

- [1] Gurz M., Baltacioglu E., Hames Y., et al. *International Journal Hydrogen Energy*. (2017) 42: 23334-46.
- [2] Sun Y., Lv H., Zhou W., Zhang C. *International Journal of Hydrogen Energy*. (2020) 45(46): 24980-24990.
- [3] Zhang Z., Wang C., Huang G., et al. *Journal of Hazardous Materials*. (2018) 357: 73-8.

MODIFICACIÓN DE MONTMORILLONITA CON QUITOSANO PARA LA ADSORCIÓN DE METFORMINA.

H. Correa⁽¹⁾, F. Urruchua*⁽¹⁾, M.L. Montes⁽²⁾, M. Fernández⁽¹⁾, María G. Fonseca Gardennia⁽³⁾, María Del Mar Orta⁽⁴⁾, Santiago Medina-Carrasco⁽⁵⁾

(1) Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Cno Centenario 2499, Manuel B. Gonnet, Buenos Aires, Argentina.

(2) Instituto de Física La Plata (IFLP), Diagonal 113, Casco Urbano, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

(3) Research and Extension Center Fuel and Materials Laboratory (NPE-LACOM), Federal University of Paraíba, Joao Pessoa, 58397-000, PB, Brazil.

(4) Departamento de Química Analítica, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, C/Profesor García, González 2, 41012, Sevilla, España.

(5) Laboratorio de Rayos-X (CITIUS), Universidad de Sevilla, Avenida Reina Mercedes 4B, 41012, Sevilla, España.

*Correo Electrónico (autor de contacto): florcurruchua@gmail.com

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Se modificó una montmorillonita argentina por incorporación de quitosano para mejorar su capacidad de adsorción del contaminante emergente metformina. Se realizó una síntesis hidrotermal en microondas a una temperatura de 50°C durante 30 minutos y se obtuvo el material denominado Mt-Q el cual fue caracterizado y con el cual se llevaron a cabo ensayos de adsorción en diferentes condiciones de pH, dosaje de material adsorbente, tiempo de contacto y concentración inicial de contaminante. Se obtuvieron mayores porcentajes de remoción en el material Mt-Q que en la Mt y se determinó un pH óptimo de 6 con un dosaje de 5g/L.

La contaminación del agua es en la actualidad un problema en el que están centradas diversas investigaciones científicas, debido a la vital importancia de este recurso para el desarrollo de la vida. Es necesario desarrollar procesos, productos o protocolos para reducir al máximo las implicaciones negativas de las actividades antropogénicas que provocan un daño directo al medio ambiente. Hoy en día los esfuerzos se encuentran enfocados en remediar el deterioro de los ecosistemas y trabajar para reducir los efectos negativos provocados por los procesos productivos [1]. Para ello, el desarrollo de materiales amigables con el medio ambiente obtenidos a partir de sustancias biodegradables que tengan propiedades estructurales y fisicoquímicas controlables es actualmente un campo de investigación desafiante. El quitosano (Q) es un biopolímero natural abundante y degradable y se usa con frecuencia para desarrollar los llamados nanocompuestos verdes o ecológicos para diversas aplicaciones. El interés en aplicar Q se origina en sus ventajas, tales como alta disponibilidad, biocompatibilidad y susceptibilidad a cambios químicos estructurales, entre otras. La obtención de superficies modificadas a partir de materiales naturales como minerales arcillosos asociados a biopolímeros como el Q, es una alternativa prometedora para desarrollar nuevos materiales con propiedades mejoradas [2].

La arcilla utilizada, provista por Castiglioni Pes and Co, con 82% de Montmorillonita, MT, fue modificada al poner en contacto con una solución de quitosano de concentración equivalente al 300 % de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla. El intercambio se realizó utilizando un reactor hidrotermal de microondas, a 50°C con una potencia de 1000 W durante 30 minutos. Se obtuvo un material adsorbente al que se denominó MT-Q, el cual fue empleado para la adsorción de metformina (MET). El material se caracterizó empleando las técnicas de potencial Zeta (PZ), difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TG) y análisis termo-diferencial (ATD).

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en diferentes condiciones de pH (4.0, 6.0 y 9.0) y de dosaje de material adsorbente (3.1, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 g/L). La carga del fármaco MET a diferentes pH fue analizada con el programa Marvin Sketch. Con las condiciones óptimas de pH y dosaje se realizaron las cinéticas de adsorción de MET (2-180 min) para evaluar el tiempo al cual se alcanza la máxima capacidad de adsorción y evaluar mecanismos de adsorción mediante el ajuste con modelos cinéticos. Además, se obtuvieron las isotermas de adsorción empleando concentraciones de MET entre 5 mg/L y 80 mg/L.

El material presentó una carga superficial negativa, siendo menos negativa para el material MT-Q que MT, lo que indicaría la incorporación del quitosano en la superficie externa de la MT (Figura 1a). La adsorción de MET en el material MT-Q no afectó de manera significativa la carga superficial del mismo. Por DRX se observó un cambio en el plano d001 indicando la incorporación del quitosano en la superficie interna de la arcilla. Mediante TG se apreciaron cambios en los procesos de pérdida de masa de MT-Q y al realizar la derivada de TG se pudieron identificar 3 picos asociados a diferentes procesos: uno asociado a la pérdida de agua por deshidratación, otro al agua de hidratación de la capa intermedia y un tercero asociado al proceso de deshidroxilación. Analizando las imágenes SEM se determinó que las partículas de MT tienen forma de escamas con bordes afilados, apilados en forma de capas, mientras que MT-Q tiene una superficie lisa. Se pudieron ver pequeñas partículas de Q esparcidas sobre la superficie de la arcilla y entre las capas de la arcilla. En el espectro de FTIR para MT, se observan las señales reportadas anteriormente: 3436 cm⁻¹ y 1640 cm⁻¹ que están relacionadas con el estiramiento y la deformación de los grupos OH, respectivamente. Con respecto al compuesto MT-Q, la señal esperada de estiramiento de CH por N-H y O-H se superpone a la observada en MT, lo que da como resultado una señal ligeramente desplazada a 3422 cm⁻¹, lo que indica la interacción entre MT y Q por enlaces de hidrógeno.

En la Tabla 1 se presentan los porcentajes de remoción y las capacidades de adsorción de MET en MT y MT-Q. La incorporación de quitosano en la MT mejora la capacidad su capacidad de adsorción. Para MT-Q, a pH 9.0 se determinó la menor capacidad de adsorción, siendo similar a pH 4.0 y 6.0. La molécula de MET se encuentra mayoritariamente con carga positiva entre pH 1 y 9. A partir de pH 9 el porcentaje de MET con carga positiva comienza a decaer, aumentando el porcentaje de la molécula sin carga, que predomina hasta pH 14.

pH	MT-Q		MT	
	% Remoción	q (mg/g)	% Remoción	q (mg/g)
4	81±7	6,3± 0,5	66 ± 5	5,1 ± 0,3
6	81±2	6,5 ±0,1	54 ± 6	4,3 ± 0,5
9	70,6±0,4	5,80± 0,02	55 ± 10	4,6 ± 0,8

Tabla 1: Porcentajes de remoción y capacidades de adsorción de metformina en MT y MT-Q en distintas condiciones de pH, Ci: 40 mg/L, S/L: 5 g/L, 25CC

Se determinó un porcentaje de remoción máximo de 89% empleando un dosaje 5 g/L de MT-Q. No se observan variaciones significativas en los porcentajes para las relaciones consideradas (Figura1b). Con respecto a las cinéticas de adsorción se determinó que la adsorción de MET en MT-Q es un proceso rápido, con un tiempo de contacto de 2 minutos se obtiene un porcentaje de remoción de 81%, mientras que el máximo porcentaje de remoción fue de 90% y se obtuvo a los 210 min. (Figura1c).

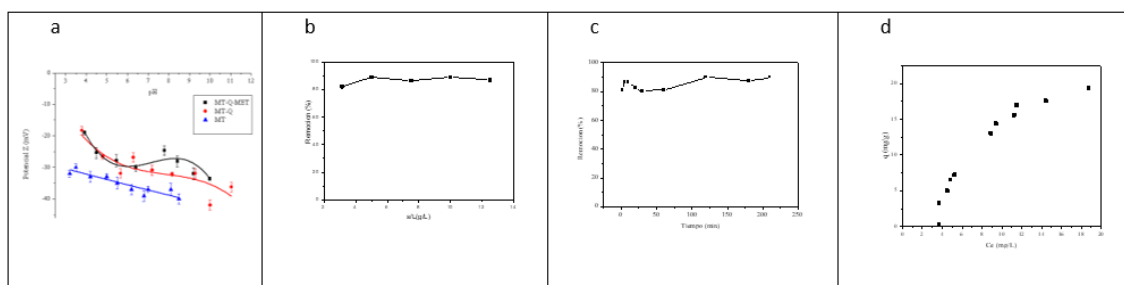


Figura 1: a-Potencial Zeta de la arcilla sin modificar, del material MT-Q y de MT-Q luego de la adsorción de MET. b- Porcentaje de remoción de MET en función de la relación sólido/líquido de MT-Q (g/L). c- Porcentaje de remoción de MET en función del tiempo (minutos). d- Capacidad de adsorción de MET (mg/g) en función de la concentración en el equilibrio (mg/L).

Los resultados obtenidos demuestran que la modificación de la arcilla con Q mejora su capacidad de adsorción de MET. Las interacciones entre MT-Q y MET podría deberse a interacciones electroestáticas por la diferencia de cargas entre el material MT-Q y MET. Las diferencias en la carga superficial de MT con respecto a MT-Q indicaría la asociación de Q en la superficie de MT, así como la modificación del plano

d001 evidenciada por DRX indicaría la incorporación del Q en la intercapa de MT. Por otro lado, los cambios en la pérdida de masa demuestran la incorporación de Q en la MT.

Agradecimientos: CIC y a CONICET por las becas adjudicadas y al Ministerio de Ciencia y Tecnología (PICT-1536) por el parcial financiamiento del trabajo. Se agradece al VII Plan Propio de Investigación de la Universidad de Sevilla (proyecto 2022/00000444).

Referencias

- [1] Nidia Burciaga Montemayor, Jesús A. Claudio-Rizo, Lucía F. Cano-Salazar, Antonia Martínez-Luévanos, Patricia Vega-Sánchez, Compósitos en estado hidrogel con aplicación en la adsorción de metales pesados presentes en aguas residuales, 2020, Revista Especializada en Ciencias Químico Biológicas (paper).
- [2] Jefferson C.S. da Silva, D.B. França, Francisco Rodrigues, Dyego M. Oliveira, Pollyana Trigueiro, E.C. Silva Filho, M.G. Fonseca, What happens when chitosan meets bentonite under microwave-assisted conditions? Clay-based hybrid nanocomposites for dye adsorption, 2020, Colloid and Surfaces A (paper).



APLICACIÓN DE ESPUMAS DE TITANIO EN PRÓTESIS DE CADERA Y RODILLA

M. Biennati Villarino*⁽¹⁾, **L. Cruz Villegas**⁽¹⁾, **N. Micone**⁽¹⁾ y **M. Pelayo**⁽¹⁾

(1) Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales (ICTM), Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Ruta 4 (1832), Lomas de Zamora, Buenos Aires, Argentina.

*milubiennati@gmail.com

Tópico: T10 Categoría: C1

En las últimas décadas, la evolución tecnológica ha beneficiado a la medicina en materia de recuperación de movilidad de articulaciones, principalmente debido al desarrollo de materiales para prótesis. El titanio, posee propiedades destacadas para tal fin, entre ellas alta resistencia mecánica, baja densidad relativa y alta biocompatibilidad, convirtiéndolo en un material idóneo para aplicaciones médicas. El presente trabajo propone una aleación de titanio y una técnica de obtención de espumas metálicas, con propiedades configurables, que presenten alta funcionalidad y compatibilidad con la parte interna del hueso, y reduzcan la tasa de rechazo. Se focaliza en prótesis de cadera y rodilla.

En los últimos tiempos se ha evidenciado un aumento considerable de la esperanza de vida de los adultos mayores [iv], lo que ha creado la necesidad de aumentar la calidad de vida de este grupo etario. Diversas enfermedades comunes en edades avanzadas pueden afectar las articulaciones y con los años reducir la movilidad [v]. Tomando como referencia un estudio norteamericano, se observa que existe una prevalencia en el reemplazo total de cadera y rodilla sobre otros, superando estos procedimientos la cantidad del millón anual [vi]. Por esta razón, recientemente se han investigado múltiples materiales que permitan replicar lo mejor posible la funcionalidad de la parte perdida por el paciente. Si bien el titanio se considera un material idóneo para aplicaciones médicas debido a su excelente biocompatibilidad, su alto módulo de elasticidad (en comparación con el del hueso) genera un efecto denominado apantallamiento de tensiones, lo que provoca que la prótesis soporte en mayor medida la carga del cuerpo, y el hueso no sea capaz de completar el proceso de sanación [vii]. Por esta razón, en la búsqueda de materiales con menor módulo de elasticidad, se propone la utilización de espumas de titanio.

En la actualidad los materiales más utilizados para la producción de espumas para aplicaciones médicas son el titanio puro y la aleación Ti-6Al-4V. Sin embargo, esta última, ha presentado diversos efectos adversos derivados de la utilización del Vanadio [viii]. Como solución frente a esta problemática, se ha propuesto la implementación de alternativas, reportándose el Niobio (Ti-6Al-7Nb) como potencial candidato para reducir la citotoxicidad [ix]. Adicionalmente, el uso del Niobio reduce el módulo de elasticidad, mejora la resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad [x]. Con el fin de seleccionar el método de procesamiento adecuado, es necesario considerar que el mismo debe permitir obtener poros abiertos, es decir que se encuentren interconectados entre sí [xi]. Esto con el objetivo de permitir la neovascularización, el transporte de fluidos y el crecimiento del hueso dentro de la prótesis misma, lo que favorece la adhesión. Diferentes métodos de procesamiento pueden utilizarse con el fin de producir espumas metálicas, entre ellos los métodos por fusión, donde se trabaja con el metal en estado líquido, y por pulvimetalurgia, en formato de polvo. Los métodos por fusión comprenden la inyección de gases o la adición de un agente espumante [xii]. Los mismos se han descartado de este análisis debido al alto punto de fusión que posee la aleación propuesta y su dificultad de procesamiento producto del aumento de su reactividad química a altas temperaturas [xiii]. Además la bibliografía consultada hace fuerte referencia a que dicha metodología de procesamiento se enfoca principalmente en la producción de espumas de poro cerrado [xiv]. Por el contrario la pulvimetalurgia, específicamente el sinterizado a partir de la técnica "Space Holder" permite trabajar a temperaturas menores y obtener espumas de poro abierto [xv]. Esta técnica requiere la cuidadosa selección del material espaciador, lo que implica también la adecuada selección del método de desintegración. Esto puede realizarse por inmersión en agua (por ejemplo espaciador de NaCl) [xvi], o a partir de un tratamiento térmico como en el caso del polvo de Magnesio (MgCO₃) [xvii] o Bicarbonato de Amonio (NH₄HCO₃), los que poseen un menor punto de fusión [xviii]. El tamaño de partícula del material espaciador determinará el tamaño de poro de la espuma a obtener. En el presente estudio dicho parámetro queda definido por el espacio requerido para lograr la neovascularización y el crecimiento óseo (100-400 μm) [viii]. A su vez, la porosidad de la espuma depende del porcentaje de

material espaciador utilizado y también de la presión de compactación. Sin embargo, es relevante mencionar que la porosidad final será ligeramente menor al porcentaje de “Space Holder” utilizado [xvi].

Por último, se requiere incorporar un lubricante y un espesante a la mezcla. Los compuestos orgánicos son muy utilizados como lubricantes. Entre ellos ceras, jabones y polímeros termoplásticos [xix]. Si bien puede necesitarse, en general, la utilización de un espesante, este puede eliminarse al seleccionar la morfología correcta de las partículas de aleación y del espaciador [xix].

En base a lo antes descrito y como resultado de un amplio análisis de literatura realizado en el marco de este estudio, se han resumido en la **Tabla 1** las propiedades típicas del hueso trabecular (parte interna) y aquellos objetivos a alcanzar en la espuma. Respecto a la aleación Ti-6Al-7Nb considerada como aleación base, se plantea el uso de partículas de tamaño de entre 25 y 50 μm y morfología angular. Como espaciador se considera bicarbonato de amonio NH_4HCO_3 , debido a su bajo punto de fusión y facilidad de remoción. Se ha estimado que se requiere una proporción espaciador/polvos del orden de 85 % para alcanzar una porosidad del 80 %, y un tamaño de partícula de entre 200-400 μm para satisfacer las características típicas del hueso. Este rango amplio permite la customización de la espuma en función de la morfología del hueso del paciente. Finalmente, se sugiere la utilización de cera EBS (1 % de la mezcla) como lubricante.

Propiedad	Espuma objetivo	Hueso trabecular
Tamaño de poro	200-400 μm	200 – 500 μm
Porosidad	80 %	50 – 90 %
Densidad	0.57 g/cm^3	0.03 – 0.12 g/cm^3
Módulo de Young	0.581 GPa	0.022 – 0.712 GPa
Resistencia mecánica	23.2 MPa	1.5 – 9.3 MPa

Tabla 1: Comparación entre espuma y hueso trabecular

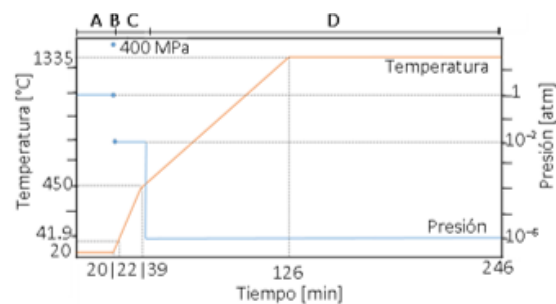


Fig. 1: Esquema del proceso de fabricación de espuma Ti-6Al-7Nb con NH_4HCO_3 como espaciador

En relación al proceso de fabricación de espumas diseñado (Ver **Tabla 1**), en primer lugar, se considera llevar a cabo el mezclado de los polvos y del lubricante en un mezclador Tipo V durante 20 minutos (A). Luego se debe realizar la compactación en frío de la mezcla a una presión de 400 MPa por un periodo de 60 segundos utilizando una prensa hidráulica (B). Por último, se procede a realizar los tratamientos térmicos sobre la pieza. Para este proceso se considera utilizar un horno eléctrico tubular. La alta reactividad del titanio exige que la totalidad del proceso se lleve a cabo en una atmósfera al vacío, partiendo de 10^{-2} atm e incrementando dicha magnitud con el aumento de la temperatura hasta su máximo valor a 10^{-6} atm. Debe explicarse que durante la primera parte del proceso se desintegrarán: el material espaciador dando lugar a la formación de poros a una temperatura de 41.9 $^{\circ}\text{C}$, y el lubricante el cual alcanza la descomposición total a los 450 $^{\circ}\text{C}$. Durante esta etapa, la velocidad de calentamiento se propone igual a 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, lo cual permite eliminar el lubricante por completo antes de que el mismo alcance a formar hollín (C). La última parte del proceso es el sinterizado de la pieza que se realiza en el mismo horno a una temperatura de 1335 $^{\circ}\text{C}$ (87 % de la temperatura de fusión de la aleación Ti-6Al-7Nb en condiciones atmosféricas). En este caso, se procede con una velocidad de calentamiento igual a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y en esta parte del proceso la temperatura debe mantenerse por un periodo de 2 horas (D).

A partir de lo planteado anteriormente y resumido en la **Tabla 1**, se concluye que: La implementación de la espuma de titanio Ti-6Al-7Nb con un tamaño de poro de entre 200-400 μm y un porcentaje de porosidad del 80 %, potencialmente permitirá lograr una eficiente adhesión de la prótesis al hueso producto del crecimiento óseo dentro de los poros. Esto implicaría una significativa reducción en el porcentaje de rechazos debido a una óptima neovascularización ocurrida dentro de los poros abiertos de la espuma y no superficialmente. El proceso desarrollado pone énfasis en lograr asemejar las propiedades del material de la prótesis con aquellas correspondientes al hueso, evitando así el efecto de apantallamiento de tensiones. Este resultado permitiría mejorar la calidad de vida de aquellos pacientes que se sometan a una intervención quirúrgica de reemplazo total de cadera o de rodilla. Se plantea además que, con la correcta especificación de las variables de proceso, la espuma obtenida puede customizarse a partir de las características del hueso interno del paciente que recibirá la prótesis. Basado en este análisis de literatura y propuesta preliminar de proceso, se establecen como

objetivos a futuro: Fabricar cupones para proceder a su estudio y realizar ensayos para comparar las propiedades obtenidas en laboratorio con las pre-establecidas a partir de este trabajo. El proceso propuesto será ajustado hasta lograr resultados concluyentes.

Referencias

- [¹] Argentina - Pirámide de población, datosmacro.com. (2022, julio 8). (Página web)
- [¹] Leonel Nieto Lucio, Tratamiento quirúrgico de la fractura de cadera por osteoporosis. *Orthotips* Vol. 15 No. 2, 2019 (Artículo científico)
- [¹] Hilal Maradit Kremers, Prevalence of Total Hip and Knee Replacement in the United States. Department of Health Sciences Research and the Department of Orthopedic Surgery, Mayo Clinic, Rochester, Minnesota.
- [¹] Erfan Rezvani Ghomi, A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications, *Bio-Design and Manufacturing*, 2021.
- [¹] Tania Alejandra Aguirre Barrientos, Efecto de la microestructura bimodal sobre propiedades mecánicas de espumas base titanio, *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 2019.
- [¹] Carmen Seguí Esquembre, Estudio de la biocompatibilidad de las aleaciones Ti-Nb y Ti-Mo con adición de indio, *Universitat Politècnica de Valencia*, 2021.
- [¹] Peláez Lozano Mónica, Aleaciones de Titanio aleadas con Niobio y Estaño para su uso como biomateriales, *Universidad de Valladolid*, 2021.
- [¹] Liz Cruz Villegas, Introducción al uso de espumas de aluminio para la fabricación de aspas de generadores eólicos, *Universidad Nacional de Lomas de Zamora*, Buenos Aires, 2020.
- [¹] Felipe Díaz del Castillo, *Lecturas de Ingeniería 10 espumas metálicas*, Facultad de estudios superiores Cuautitlán.
- [¹] Hongchao Kou, Compression fatigue behavior and failure mechanism of porous titanium for biomedical applications, *Journal of the mechanical behavior of Biomedical Materials*, 2016.
- [¹] S. Hossein Elahi, Modal properties of closed-cell zinc foam, *Structures* 27, 2020.
- [¹] T. Fila, Comparative study on numerical and analytical assessment of elastic properties of metal foams, *Engineering Mechanics*, 2012:
- [¹] Y. Torres, Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder, *Journal of Materials Processing Technology*. (2011)
- [¹] R. N. Ahmad. Optimization of Compacting Process for Porous Ti-6Al7Nb Alloys with Magnesium as a Space Holder by Using Taguchi Method. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*. Volume 15, No. 4, October 2022
- [¹] Carlos Romero Villarreal. Efecto del tamaño de poro en el comportamiento biomecánico y biofuncional de implantes de titanio. *Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla*. 2015
- [¹] Cristina Artieda Guzmán. Desarrollo y optimización de nuevos componentes lubricante y ligante para el procesado de aceros PM. *Universitat de Barcelona*. 2017.



ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE ELECTRODOS DE NI SOBRE SUSTRATO CARBONOSO Y SU IMPACTO EN EL ALMACENAMIENTO EN ENERGÍA RENOVABLE

M. Diaz⁽¹⁾, A. Filippin⁽¹⁾, N. Diaz⁽¹⁾ y S. Fuentes⁽¹⁾

(1) Laboratorio de electroquímica Básica y Aplicada (LEByA)- Centro de Energía – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- UNCA-. Catamarca. Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): diaz.gmilagros@hotmail.com

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente **Categoría:** C2 Trabajo de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado

El presente trabajo abarca la etapa preliminar en el estudio relacionados con la cinética de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) con la finalidad de aportar nuevos conocimientos que contribuyan al entendimiento de una de las reacciones de mayor importancia en el área de la electroquímica. Los materiales estudiados en este trabajo comprenden la síntesis de Ni sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). Los resultados obtenidos permitieron concluir que la electrodeposición de Ni sobre HOPG, se presenta como un método alternativo adecuado para la formación de las nanoestructuras y que frente a soluciones electrocatalíticas acidas generan compuestos oxigenados de metal.

En el campo de la electroquímica, la reacción de electro reducción de oxígeno (ORR) tiene lugar en un importante número de aplicaciones y procesos industriales de interés, y en celdas de combustible, siendo la reacción que ocurre en el cátodo de prácticamente la totalidad de las celdas de combustible diseñadas y fabricadas en la actualidad [1]. Una amplia investigación en las últimas décadas se ha centrado en el desarrollo de electrocatalizadores alternativos que incluyen metales nobles, materiales de carbono y nanopartículas de metales de transición con ciertas características tales como, estabilidad, ser viables desde el punto de vista económico para su uso en mayor escala, poseer factores estructurales específicos como el tamaño nanométrico de sus partículas [2,3].

El presente trabajo tiene como objetivo diseñar y sintetizar nanoestructuras de metales no nobles como el níquel sobre grafito pirolítico altamente orientado (Ni/HOPG) a través del método de electrodeposición electroquímica, determinar su estabilidad través de un estudio micrográfico y electroquímico. Y poder así estudiar propiedades electrocatalíticas en particular la ORR.

Para obtener el electrodo de Ni/HOPG se utilizó como sustrato HOPG, que consistió en una hoja de SPI-3 (7x7x1 mm), y como precursor 10 mM de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Tetrahedron) a un pH 4,5. Las medidas fueron realizadas con un potenciostato –galvanostato metrohm-autolab, modelo PGSTAT302/302N controlado por computadora. Se depositó nanopartículas de Ni (NpNi) utilizando como técnica la electrodeposición electroquímica. La caracterización electroquímica se llevó a cabo por voltamperometría cíclica (VC). Las muestras de NpNi/HOPG se les realizó estudios micrográficos, utilizando, microscopia de Fuerza atómica (AFM) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Una vez realizada la electrodeposición de Ni/HOPG se caracterizó electroquímicamente, la figura 1 muestra el voltamograma para el electrodo de NpNi/HOPG en 0,05M de H₂SO₄ a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Analizando la zona anódica se puede observar, que el proceso de adsorción de oxígeno se inicia a un potencial cercano a -0,24 V, luego se incrementa el potencial hasta su valor máximo a 0,042V, vuelve a disminuir a potencial 0,48V hasta llegar a un aumento de corriente a potenciales de 0,89V. Estos cambios de corrientes generados en la zona anódica se le puede atribuir a la oxidación del electrodo de Ni/HOPG. Lo cual permite la formación de óxidos /hidróxidos de Ni. No ocurre lo mismo en la zona catódica ya que no se observa ningún cambio de corriente. Esto indicaría que no se desorben los oxígenos y que el proceso es irreversible. Algunos autores, reportaron que el níquel da un pico anódico pequeño además del grande y otros registraron un pico catódico muy pequeño [3]. Sin embargo, Abadallah et al. registro la aparición de un pico anódico grande que lo atribuye a la oxidación de níquel a hidróxido y/u óxidos de níquel [4]. Lo mismo ocurre en este trabajo. Esto indicaría la pasivación del níquel en la solución electrolítica utilizada.

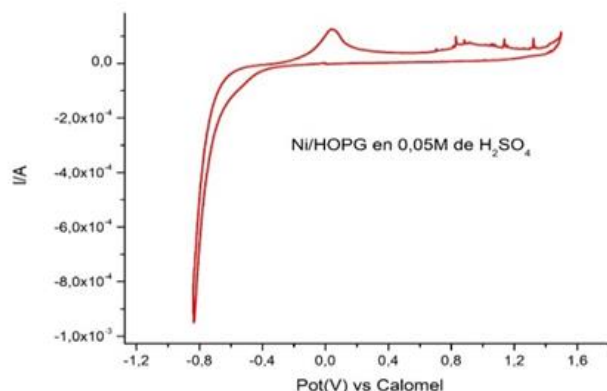


Figura 1: VC del electrodo de Ni en 0,05M H₂SO₄ saturado en N₂; δ=100mVs a 25CC

Los estudios morfológicos a través del AFM y el SEM corroboraron que los electrodos obtenidos son estables. El Ni se deposita preferentemente en posiciones de energía potencial mínima donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada. Se observa, además, que la deposición de las nanoestructuras colease sobre todo la superficie del sustrato (ver **Figura 2**). El tamaño de las NpNi es bastante uniforme.

Las técnicas electroquímicas de caracterización mostraron que las NpNi en presencia de solución electrolítica generan compuestos oxigenados de Ni, siendo este un proceso irreversible formándose óxidos y/o hidróxidos de Ni sobre el sustrato. Los estudios por medio de AFM y SEM indican que los depósitos de Ni sobre el sustrato se realizó en forma homogénea en tamaño y forma. Por lo que se permite concluir que la electrodeposición electroquímica de metales no nobles, se presenta como un método alternativo adecuado para la síntesis de NpNi/HOPG.

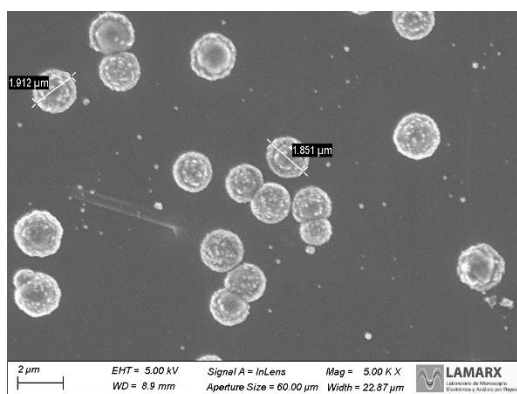


Figura 2: Micrografía SEM de NpNi/HOPG

Agradecimientos: Los Autores agradecen en gran medida la técnica, la imagen y asistencia de personal de los Laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopio Invertido (AFM-MI) – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN) - Universidad Nacional de Catamarca (UNCA), Catamarca y al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) – FAMA-Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba – Argentina.

Referencias

- [1] Carrette, L., Friedrich K. A. and Stimming U. *Fuell Cells*, Fuel Cells - Fundamentals and Applications (2001), 5-39.
- [2] Meenatchi, B., Renuga, V. & Manikandan, A. Electrodeposition of Nickel on Glassy Carbon Electrode from Protic Ionic Liquids with Imidazolium Cation. *J Inorg Organomet Polym* 26, 423–430 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10904-016-0329-3>.
- [3] Mahesh Wickramasinghe and Istvan Z. Kiss, Nonlinear Behavior of Nickel Dissolution in Sulfuric Acid in a Cathode-Anode Cell Configuration: Effect of Cathode Area *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (14) H1171-H1178 (2016).
- [4] Abdallah M., El-Étre AY. *Corrosion Inhibition of Nickel in Sulfuric Acid Using Tween Surfactants*. Benha University, Benha, Egypt. (2003).

REPRODUCTORES DE TRITIO: SÍNTESIS, PROCESAMIENTO Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES EN DIFERENTES ATMÓSFERAS GASEOSAS

T. Rabago^{(1)*}, **F. Gennari**^(2,3), **L. Albanesi**^(2,4)

(1) Instituto Sábato, Universidad Nacional de San Martín, Av. Gral. Paz 1499, C1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(2) Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Avenida Ezequiel Bustillo 9500, 8400, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): trabago@estudiantes.unsam.edu.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

La obtención de energía eléctrica segura, fiable y sustentable se ha vuelto un objetivo imprescindible a la hora de asegurar cubrir la creciente demanda energética. En este sentido, cobra importancia el desarrollo de la fusión nuclear, y en particular, de los materiales implicados en la misma. Los materiales reproductores de Tritio, tienen el objetivo de producir el Tritio necesario para llevar a cabo la reacción de fusión "in situ". Además, éstos deben cumplir estrictas condiciones para ser considerados. En este trabajo se presenta un material candidato a reproductor de Tritio, su conformado y posterior caracterización.

En un reactor de fusión se promueve la reacción nuclear de fusión de átomos de Deuterio y Tritio, liberando Helio y un neutrón, además de una gran cantidad de energía (1).



Mientras que el Deuterio se puede obtener mediante separación isotópica u otros métodos, la producción de Tritio actualmente se ve limitada. Es por esto que, en los diseños de los reactores de fusión que generarán energía eléctrica (DEMO), se busca que el Tritio sea producido "in situ" dentro del reactor, implementando así un "ciclo cerrado". El Tritio se obtendrá mediante la interacción del material reproductor de Tritio (2), el cual se alojará en el blanket del reactor, con los neutrones provenientes de la reacción de fusión. Este material contendrá Li, y su desintegración producirá He y Tritio [1].



Los requerimientos básicos para éstos son: que posean alta estabilidad térmica y mecánica, estabilidad química frente a las corrientes de gases de arrastre, además, deben exhibir cierta resistencia a la irradiación, tanto de neutrones, como de radiación α , ya que éstas pueden modificar la morfología del cerámico, afectando la capacidad de reproducción de Tritio [2].

Uno de los materiales mejor estudiado para desempeñarse como reproductor de tritio es el Titanato de Litio (Li_2TiO_3). Estos materiales irán alojados en el blanket del reactor en forma de esferas o *pebbles*. La capacidad de reproducción de Tritio (TBR) depende en gran medida, del método de conformado de las *pebbles*, así también como de su densidad, tamaño de grano, grado de porosidad, tamaño de cristalita, etc.

Se eligió Li_2TiO_3 como material reproductor, debido a la experiencia del grupo en una novedosa síntesis, la cual se basa en una reacción de estado sólido [3]. También se puso a punto un método de conformado de *pebbles* basado en el intercambio iónico, y consecuente endurecimiento, del alginato de sodio en presencia de iones Ca^{2+} [4]. En este proceso, se buscó optimizar la esfericidad de las *pebbles* obtenidas y la cantidad de Ca retenido, variando: La proporción de alginato de sodio y el tiempo de permanencia en la solución endurecedora. Como resultado del compromiso entre ambas variables, se llegó a una proporción de 3 % Alginato de sodio y 25 % Titanato de Litio. El tratamiento térmico de sinterizado se realizó a dos temperaturas: 900 CC y 1100 CC durante 4 hs en aire.

Se utilizó XRD (difracción de rayos X), para caracterizar las fases presentes en el polvo sintetizado, en las *pebbles* conformadas y sinterizadas. Además, SEM-EDS (microscopio electrónico de barrido), para caracterizar la morfología y composición, tanto del polvo como de las *pebbles* obtenidas. En cuanto a la densificación obtenida luego del sinterizado, la misma se obtuvo mediante un método óptico de

adquisición de imágenes (Figura 1). Además, se sometió a las pebbles sinterizadas a una atmosfera reductora de H₂/He, con rampa de temperatura hasta 800 CÇ, para conocer su estabilidad en atmosfera reductora, la cual es similar a la que serán sometidos estos materiales en el *blanket* de un reactor de fusión. También se implantaron iones de He con 20 keV de energía a dos fluencias distintas en el acelerador de iones KEVATRITO, con el objetivo de simular el daño por radiación que sufrirán los reproductores de Tritio producto del alto flujo neutrónico y de la radiación α proveniente de la desintegración del Li. Para evaluar los defectos producidos en el material tanto por la exposición en atmosfera reductora como por irradiación, se planea realizar espectroscopia Raman y resonancia spin electrónica (ESR).

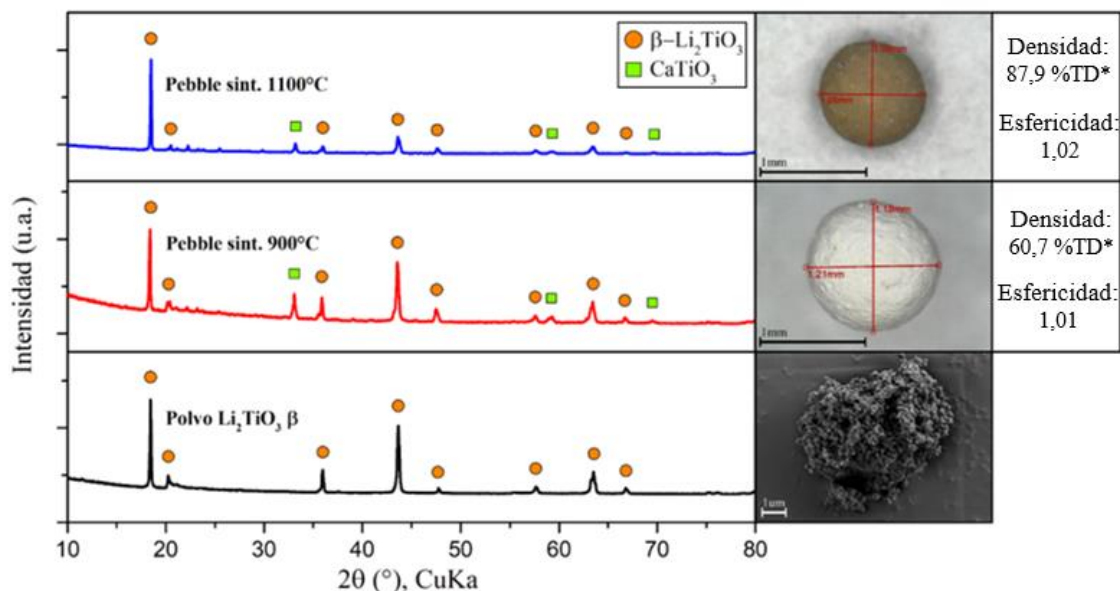


FIGURA 3. DIFRACTOGRAMAS DEL POLVO DE TITANATO DE LITIO SINTETIZADO, Y DE LAS PEBBLES OBTENIDAS, LUEGO DEL PROCESO DE CONFORMADO Y DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE SINTERIZADO. DENSIDAD TEÓRICA*: 3,415 G/CM³. ESFERICIDAD (R1/R2), DONDE R1 > R2.

Los difractogramas realizados a las pebbles sinterizadas (Figura 1) indican que parte del Ca introducido a la red de alginato producto del intercambio iónico con la solución de CaCl₂ termina reaccionando y formando Titanato de Calcio. Además, se realizó un análisis por EDS a pebbles recién conformadas, con dos cantidades distintas de alginato de sodio, (es decir pre-sinterizado) diferenciando la superficie y el core de las mismas, con el objetivo de evaluar la cantidad de Ca introducido en la red y como ésta cantidad varía respecto a la proporción de alginato.

Temperatura de sinterizado (°C)	Densidad (% D.T)*	Esfericidad (r1/r2)
900	60,7	1,01
1100	87,9	1,02

TABLA 4. DENSIDAD DE PEBBLE (%Δ TEÓRICA*: 3,415 G/CM³) Y ESFERICIDAD OBTENIDA (R1 > R2).

Uno de los parámetros objetivo es el de conseguir una densificación luego del sinterizado de entre 80 – 85 % de la densidad teórica. En este caso, se evaluó la densidad de las pebbles obtenidas y su esfericidad (Tabla 1). Se observa que, en el caso del sinterizado a 1100 CÇ se logra cumplir con este requerimiento además de conseguir una alta esfericidad.

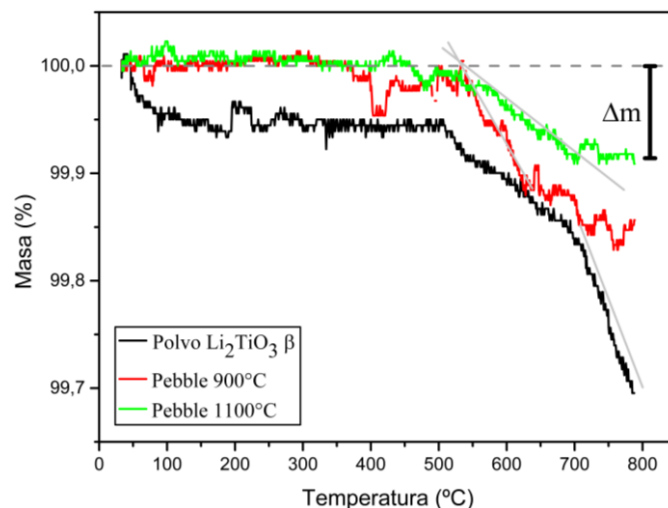


FIGURA 2. CAMBIOS DE MASA DE Li_2TiO_3 EN FORMA DE POLVO Y PEBBLES SINTERIZADAS EN ATMÓSFERA REDUCTORA.

El análisis mediante TG en atmósfera reductora (Figura 2) indica una pérdida de masa (Δm) para el polvo de Li_2TiO_3 del orden de 0,30 %. En cuanto a las pebbles sinterizadas a 900 CCy 1100 CC, la pérdida de masa fue del 0,16 % y 0,09 % respectivamente. Además, mediante las rectas tangentes graficadas se observa, que la velocidad de cambio de masa es el doble en el caso de las pebbles sinterizadas a 900 CC respecto de las sinterizadas a 1100 CC. Por otro lado, la velocidad de pérdida de masa en el polvo es aún mayor.

Referencias

- [1] Konings, Comprehensive Nuclear Materials, 2012, Elsevier Science, 1st edition.
- [2] M.H.H. Kolb, Tritium breeder materials, KIT – University of the State of Baden-Wuerttemberg and National Research Center of the Helmholtz Association, 2013.
- [3] I.A. Carbajal-Ramos, J.J. Andrade-Gamboa, A.M. Condó, F.C. Gennari, Formation of cubic Li_2TiO_3 by mechanical activation and its transformation to monoclinic phase: Stability in helium and hydrogen flows, Solid State Ionics 308, 2017, 46–53.
- [4] Rosa Lo Frano, Eleonora Stefanelli, Monica Puccini R.M, Feasibility of Li_4SiO_4 pebbles by drip casting and preliminary Characterization, Fusion Engineering and Design 161, 2020, 111920.

ESTUDIO PRELIMINAR DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO (V) EN MEDIO ACUOSO SOBRE BIOMASA DE ASERRÍN DE PINO

D. Andi⁽¹⁾, L. Yohai⁽¹⁾, A. Cristóbal⁽¹⁾, R. Di Iorio⁽¹⁾

(1) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: dixon.andi@intema.gob.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Se realizó el estudio preliminar de adsorción de arsénico (V) en medio acuoso sobre aserrín de pino. Se caracterizó la biomasa por microscopía electrónica de barrido (SEM), Análisis térmico (ATD y ATG) y Fluorescencia de Rayos X (FRX). También, previo a los ensayos de adsorción, se determinó el pH de carga cero del adsorbente y se evaluó el comportamiento del pH inicial y final de la disolución de arsénico (V) sobre la biomasa.

La contaminación de aguas subterráneas por arsénico (As) es un serio problema de salud pública de importancia mundial, debido a su poder carcinogénico y neurotóxico. Las principales fuentes de exposición para el ser humano son: el agua de consumo, los cultivos regados y los alimentos preparados con agua contaminada [1]. Por otra parte, la biosorción comprende la reutilización y valorización de materiales de desecho para la descontaminación de aguas, a través de la eliminación de metales pesados y arsénico sobre una gran variedad de residuos de biomasa. Estos estudios demuestran que muchos productos y subproductos agrícolas o forestales pueden usarse como adsorbentes eficaces y de bajo costo para este tipo de proceso [2].

El objetivo del presente trabajo es encontrar las mejores condiciones para la adsorción de arsénico en medio acuoso sobre la biomasa de aserrín de pino, y de esta manera emplear esta tecnología en la remediación de cuerpos de agua contaminados.

La figura 1 muestra una micrografía SEM del aserrín de pino, utilizado como adsorbente, donde se puede observar la presencia de una superficie porosa de alta área superficial. Estas características favorecerían la adsorción del As de manera uniforme.

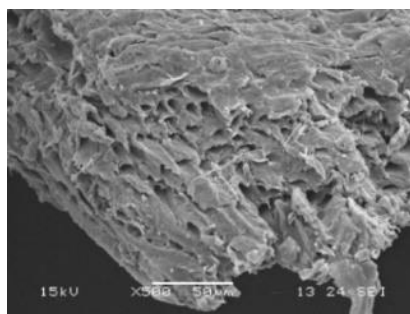


Figura 1: Micrografía SEM del aserrín de pino utilizado como adsorbente.

El análisis térmico de la biomasa (Figura 2) muestra que a 500 °C la totalidad del aserrín se calcina en tres etapas dando tres picos bien marcados, el primer pico alrededor de los 110°C, puede corresponderse con la evaporación del agua físicamente enlazada; el decrecimiento observado en la curva de ATG se debe a la degradación de hemicelulosa y pectina en compuestos volátiles de menor peso molecular, que se asoció con un segundo pico exotérmico a 327 °C, y el tercer pico corresponde a la degradación de celulosa y lignina en CO₂, H₂O y cenizas [3].

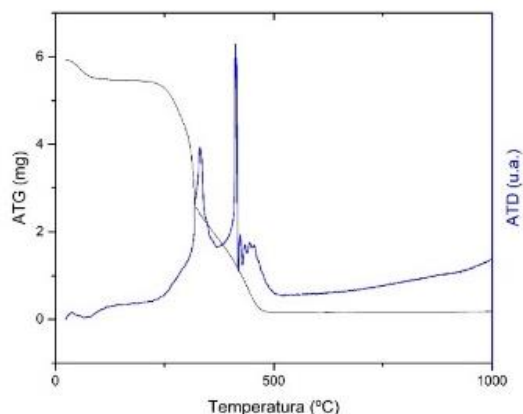


Figura 2. Curvas de ATG y ATD del aserrín de pino.

Se realizó la determinación del pH de carga cero de la biomasa (Figura 3), que es el valor de pH al cual una superficie adsorbente cambia el signo de su carga eléctrica. Este parámetro es característico para cada adsorbente y es de suma utilidad para explicar el mecanismo de adsorción [4].

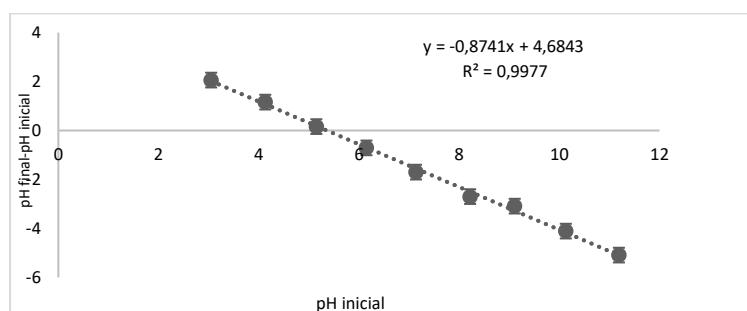


Figura 3: Determinación del pH de carga cero de Aserrín de pino.

El valor del punto de intersección con el eje horizontal y que corresponde al pH de carga cero (pH_{pc0}), corresponde a 5.36 para el aserrín de pino. Este resultado indicaría que el contaminante (As) verá favorecida su adsorción por debajo del pH de carga cero dado que en esta región de pH la superficie de la biomasa estará cargada positivamente y favorecerá la adsorción de carga negativa [5]. Conociendo el valor del pH de carga cero, se evaluó la variación de pH de diferentes disoluciones antes y después de estar en contacto con la biomasa por un periodo de 30 minutos. Estos valores se ven reflejados en la Tabla 1.

Muestra	pH inicial	pH final
Agua desionizada	6.42	5.04
Disolución As (V) 10 mg. L ⁻¹	7.53	5.02
Disolución As (V) 10 mg. L ⁻¹	4.16	4.68
Disolución As (V) 10 mg. L ⁻¹	12.38	5.07

Tabla 1. Valores de pH antes y después de estar en contacto con la biomasa.

Se observa que para las disoluciones que tienen un pH por encima del pH de carga cero, su valor disminuye, lo que estaría de acuerdo con la idea de que la superficie de la biomasa, a estos pH, se carga negativamente haciendo la disolución más ácida. Lo contrario ocurre con el valor de pH de la disolución que está por debajo del pH de carga cero, que hace que la superficie del aserrín se cargue positivamente aumentando el pH final de la disolución.

En la figura 4 se puede observar el análisis de FRX del aserrín de pino antes y después de los ensayos de adsorción. Ambos diagramas indican una alta concentración de hierro y calcio junto con otra cantidad de elementos característica para este tipo de biomasa.

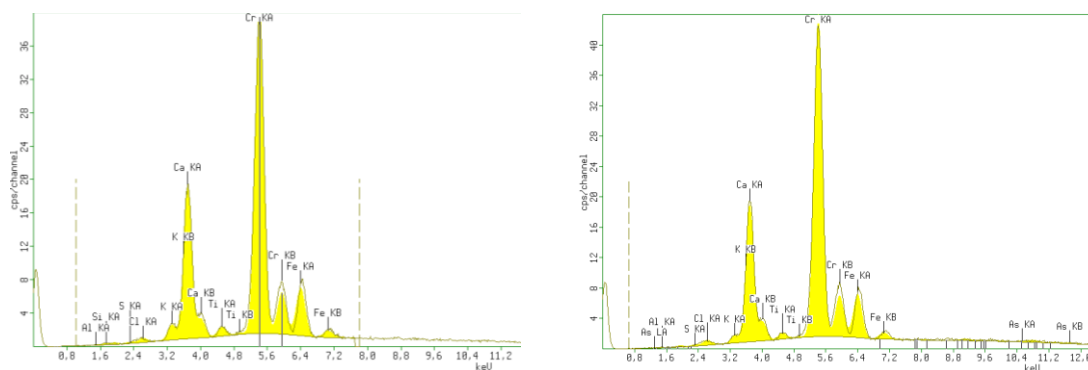


Figura 4. FRX del aserrín de pino antes y después de los ensayos de adsorción.

Para la muestra 2 (luego del ensayo de adsorción) se evidencia muy levemente la presencia de As, lo cual corresponde a una adsorción efectiva, si se considera que la disolución de partida es de apenas 10 mg. L⁻¹ y que esta técnica no es la más apropiada para determinar concentraciones bajas de elementos presentes. En ambos casos la presencia de cromo corresponde al ánodo del tubo de RX utilizado [6]. Los resultados preliminares obtenidos son altamente prometedores ya que mostrarían que puede ser utilizado un residuo abundante y de bajo costo como posible adsorbente de arsénico para el saneamiento de cuerpos de agua contaminada. El fin último de la investigación es emplear la biomasa con el arsénico adsorbido como parte de la formulación de ladrillos de construcción civil y de esta manera reducir el uso de recursos renovables de esta industria y dar un punto final de fijación seguro al contaminante.

Agradecimientos: los autores agradecen, el financiamiento del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Referencias

- [1] Debnath, B. et al. Chapter 12 - Sorbents from waste materials: A circular economic approach. in *Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution* (ed. Núñez-Delgado, A.) Elsevier ,2021,285–322.
- [2] Tran, V. S. et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource Technology* 182, 2015,353–363.
- [3] Baysal, Ergun, Deveci, Ilyas, Turkoglu, Turkay, & Toker, Hilmi. Thermal analysis of oriental beech sawdust treated with some commercial wood preservatives. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 19(3),2017, 329-338.
- [4] Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N. & Roméo, M. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite, and zero-valent iron: Effects of pH, concentration, and reversibility. *Desalination* 281, 2011,93–99.
- [5] Simón, D., Quaranta, N., Medici, S., Costas, A. & Cristóbal, A. Immobilization of Zn (II) ions from contaminated biomass using ceramic matrices. *Journal of Hazardous Materials* 373, 2019, 687–697.
- [6] Zoroufchi Benis, K., Motalebi Damuchali, A., Soltan, J. & McPhedran, K. N. Treatment of aqueous arsenic – A review of biochar modification methods. *Science of The Total Environment* 739, 2020, 139750.

DISEÑO DE NANOADSORBENTES PARA REMEDIACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

M. D'Orso⁽¹⁾, C. Meiorin⁽¹⁾ y J.F. Martucci⁽¹⁾

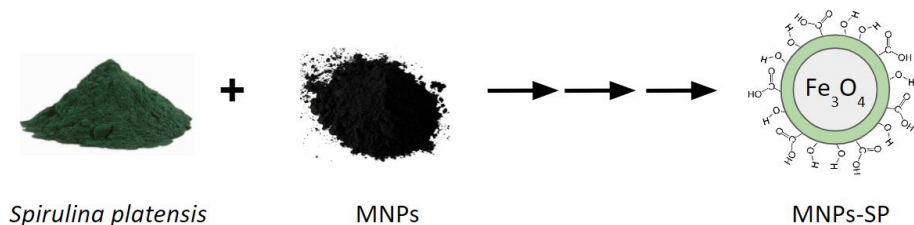
(1) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): martinadorso@gmail.com

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanoadsorbentes basados en nanopartículas de magnetita (MNPs) recubiertas con extracto de *Spirulina platensis* (SP). Se determinó que la cantidad de extracto adsorbido sobre la superficie de las MNPs depende de la concentración inicial de SP. Se estudió la capacidad de remoción de Cr(VI) de soluciones acuosas modelo de los distintos sistemas sintetizados, observándose una dependencia con el contenido de SP adsorbido. La presencia de SP en las MNPs incrementa la capacidad de absorción en hasta un 54.3 % para un contenido de SP del 10.5%, respecto a las MNPs control.

El cromo hexavalente es ampliamente usado en procesos químicos industriales y detectado en altos niveles en la proximidad de sus zonas de vertiente [1]. La contaminación del agua con cromo representa un serio problema ambiental que pone en riesgo la salud humana y ha tomado mayor relevancia en los últimos años, congruente con el crecimiento industrial. Debido a su alto grado de toxicidad, la Normativa Argentina de Recursos Hídricos y Agua Potable establece como límites permitidos de cromo total 0,2 y 0,05 mg/L en efluentes industriales y en agua potable, respectivamente [2]. De los diversos métodos disponibles para el tratamiento de aguas residuales conteniendo bajas concentraciones del metal, la adsorción es considerada una de las técnicas más exitosas debido a sus versátiles características. Dentro de ellas se pueden mencionar su bajo costo, alta eficiencia, menores dificultades técnicas y que no generan residuos secundarios. En las últimas décadas se han desarrollado varios tipos de adsorbentes para la eliminación de cromo como carbón activado de alto rendimiento, alúmina activada, gel de sílice, minerales arcillosos, biosorbentes y nanomateriales [3]. Dado que la adsorción es un proceso superficial, las nanopartículas, de dimensiones nanométricas y gran área superficial, son excelentes materiales para la remoción de contaminantes. Esta capacidad de remoción puede ser potenciada funcionalizando las nanopartículas con otras especies químicas que actúen como agentes reductores, estabilizadores y/o adsorbentes. Las microalgas, ricas en componentes bioactivos (polifenoles, ácidos grasos poliinsaturados, esteroides y polisacáridos sulfatados), se presentan como una prometedora alternativa. Con el objetivo de desarrollar materiales con potencial aplicación en el tratamiento de aguas residuales y factibles de ser recuperados por imantación, este trabajo propone sintetizar un nanoadsorbente de magnetita (MNPs, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) recubierto con extracto de la cianobacteria *Spirulina platensis* (MNPs-SP, esquema 1), caracterizar el material obtenido y evaluar la capacidad de remoción de Cr(VI) de soluciones acuosas modelo.



Esquema 1: Síntesis de nanopartículas de magnetita modificadas con extracto de *S. platensis*.

Las MNPs-SP se obtuvieron por el método de coprecipitación química, a partir de sales de hierro [4] y extracto de *S. platensis* obtenido a partir de polvo comercial (Martin Bauer GmbH & Co, Vestenbergsgreuth,

Alemania). Para ello, se siguió el protocolo descrito por Sreelakshmi Mohan y col. con algunas modificaciones. Se preparó una disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (relación molar 2:1) a 70°C , sobre la que se adicionó el extracto acuoso soluble de *S. platensis*, para alcanzar una concentración de 2.5 y 5.5 % m/V, con posterior agitación. La precipitación de las nanopartículas modificadas (MNPs-SP1 2.5 % SP m/V y MNPs-SP2 5.5 % SP m/V) se realizó mediante la incorporación de NH_4OH 25 %. Las nanopartículas de magnetita se lavaron con agua destilada hasta pH neutro, se congelaron y liofilizaron. Las nanopartículas sin modificar (MNPs) se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento reemplazando la solución del extracto de SP por el mismo volumen de agua.

Las MNPs control y modificadas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) entre 20 y 70° 2θ , espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) en transmisión entre 400 - 4000 cm^{-1} con una resolución de 64 scans y análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de N_2 a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de 20 a 900°C . Se analizó la performance de las nanopartículas sintetizadas en la remoción de Cr(VI) . Para ello, se prepararon soluciones patrón de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (100 ppm, pH 1,5) sobre las que se adicionaron 0.2 g del nanoadsorbente, manteniendo el sistema en agitación. Se realizaron extracciones de la solución a distintos tiempos y se determinó la concentración de Cr(VI) remanente mediante espectroscopia UV-Vis utilizando difenilcarbazida como agente complejante [5].

La formación de nanopartículas de magnetita MNPs, MNPs-SP1 y MNPs-SP2 se comprobó mediante DRX por la presencia de los seis picos de difracción característicos del cristal estándar de Fe_3O_4 (sistema cristalino isométrico hexoatómico) [6] en todos los sistemas, a valores de $2\theta \approx 30.11, 35.43, 43.07, 53.43, 57.01$ y 62.81 . El contenido de SP incorporado en la magnetita se determinó por TGA. Las MNPs presentan solo una pérdida de masa inicial a 100 - 150°C , correspondiente a la pérdida de agua sin cambios posteriores. Las nanopartículas modificadas exhiben una pérdida de masa adicional entre los 200 y 500°C asociada a la presencia de SP superficial. Por medio de estas curvas se determinó una pérdida de masa final de 6.2% y 10.5% para MNPs-SP1 y MNPs-SP2 respectivamente, calculadas como la diferencia entre las masas residuales de las nanopartículas modificadas y sin modificar, que se atribuye a la cantidad relativa de SP que recubre las MNPs. A partir de los espectros de FTIR se pone en evidencia la presencia de grupos funcionales de SP en la superficie de la magnetita. La presencia del enlace Fe-O se confirma mediante la vibración del enlace Fe-O a 595 cm^{-1} . Se destaca la presencia de una banda a 1050 cm^{-1} posiblemente debida al resultado de las vibraciones de estiramiento de C-O, C-C y C-OH, indicando la presencia de compuestos que contienen grupos fenólicos y flavonoides de *S. platensis*. El pico de estos fitoquímicos generalmente se presenta en la región de 1300 - 1000 cm^{-1} [3]. Además, el pico presente en 1405 cm^{-1} corresponde con la vibración de flexión del CH_2 del grupo $\text{CH}_2\text{-CO-}$ y la banda a 1633 cm^{-1} se debe a la presencia de agua absorbida en la superficie.

Las nanopartículas exhiben una capacidad de adsorción de cromo(VI) luego de 24 hs de 8.1, 8.7 y 12.5 mg $\text{Cr(VI)}/\text{g}$ adsorbente para MNPs, MNPs-SP1 y MNPs-SP2 respectivamente (Figura 1). La presencia de SP en las MNPs incrementa la capacidad de absorción de cromo(VI) en un 7.4 % y 54.3 % para MNPs-SP1 y MNPs-SP2, lo que se asocia al incremento en el contenido de SP superficial observado por TGA. Un análisis simple a partir de una regla de mezclas evidencia que el sistema MNPs-SP2 posee un efecto sinérgico (47 % mayor al valor esperado) en la absorción de Cr(VI) , demostrando su potencialidad como agente de remoción.

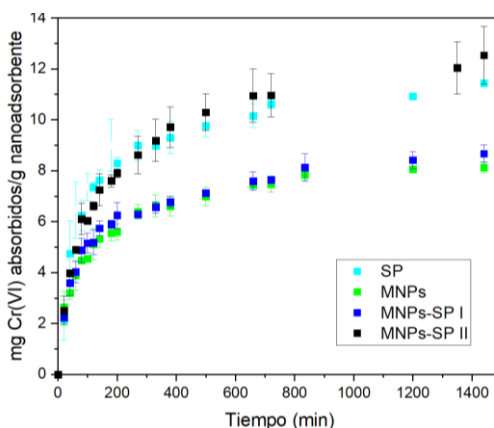


Figura 1: Adsorción de cromo (VI) en sistemas acuosos modelo de los nanoadsorbentes sintetizados (MNPs-SP1 y MNPs-SP2), de nanopartículas de magnetita (MNPs) y de *S. platensis* (SP)

Se encuentra bajo análisis el efecto de la concentración inicial de cromo y del pH del medio sobre la capacidad de adsorción de MNPs-SP.

Agradecimientos: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación - PICT 2019-2672.

Referencias

- [1] Saha R., Nandi R., Saha B., Sources and toxicity of hexavalent chromium, *Journal of Coordination Chemistry* 64, 2011, 1782–1806.
- [2] Normativa Argentina “Recursos Hídricos” Res. 79.179/90 Artículo N°32.
- [3] Mohan S., Govindankutty G., Sathish A., Kamaraj N., Spirulina platensis-capped mesoporous magnetic nanoparticles for the adsorptive removal of chromium, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 99, 2021, 294–305.
- [4] Meiorin C., Muraca D., Pirota K.R., Aranguren M.I., Mosiewicki M.A, Nanocomposites with superparamagnetic behavior based on vegetable oil and magnetite nanoparticles, *European Polymer Journal* 53, 2014, 90-99.
- [5] S.V. Gokhale, K.K. Jyoti, S.S. Lele, Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column, *Journal of Hazardous Materials* 170, 2009, 735–743.
- [6] Puig J., Hoppe C.E., Fasce L.A., Pérez C.J., Piñeiro-Redondo Y., Bañobre-López M., López-Quintela M.A., Rivas J., Williams R.J.J. Superparamagnetic Nanocomposites Based on the Dispersion of Oleic Acid-Stabilized Magnetite Nanoparticles in a Diglycidylether of Bisphenol A-Based Epoxy Matrix: Magnetic Hyperthermia and Shape Memory, *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 2012, 13421-13428.

ESTUDIO PRELIMINAR DE MG ZX10 CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REGENERACIÓN DE NERVIOS PERIFÉRICOS

L. Malvestiti^(1,2), F. Tano de la Hoz⁽¹⁾, V. Usach⁽²⁾, P. Setton⁽²⁾, M. R. Katunar⁽¹⁾, S. Ceré⁽¹⁾

(1) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, B7606WV Mar del Plata, Argentina.

(2) Instituto de Química y Físicoquímica Biológicas (IQUIFIB), Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, CONICET, Junín 956, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): lucianamalvestiti@gmail.com

Tópico: T10. Categoría: C3

Se realizó la caracterización de la superficie de la aleación 98,91Mg-0,94Zn-0,15Ca (%p/p) sin esterilizar y esterilizada con potencial aplicación en la construcción de conductos de guía nerviosa. Se evaluó la evolución de la aleación luego de la inmersión en SBF (solución fisiológica simulada) mediante: ensayos electroquímicos, medición del pH, espectroscopia Raman y rugosidad. La aleación presenta una microestructura con una distribución de grano homogénea. La superficie es hidrofílica sin diferencias entre condiciones. Se evidenció una leve disminución de la corrosión de las muestras esterilizadas respecto a las sin esterilizar y un incremento en la rugosidad de la aleación.

La neuropatía periférica es una enfermedad neurodegenerativa dada por la disfunción de uno o más nervios periféricos, que afecta anualmente a más de un millón de personas en todo el mundo [1]. La alta incidencia de las neuropatías, el elevado número de secuelas asociadas a las mismas y las limitaciones de los tratamientos existentes, las transforman en una carga social y económica [1-2]. El rápido crecimiento de la ingeniería de tejidos y la medicina regenerativa, ha permitido el desarrollo de andamios o “scaffold” neurales como sustitutos potenciales del injerto del nervio autólogo (considerado el “gold estándar”) para la reparación de nervios periféricos con una lesión mayor a 15 mm de longitud [1-2]. Los andamios neurales constituyen conductos de guía nerviosa (NGC) que brindan un soporte físico y mecánico al actuar como guías de los axones en regeneración hacia el tejido diana. Si bien algunos NGCs están disponibles comercialmente para tal aplicación, su capacidad para la reparación de grandes brechas (mayores a 15 mm) es muy limitada y sus resultados clínicos siguen siendo cuestionables [2].

En los últimos años, los materiales metálicos biodegradables han sido ampliamente estudiados por su potencial aplicación en la práctica clínica; entre ellos, el magnesio (Mg) y sus aleaciones han despertado gran interés para su uso como implante intracorpóreo con potencial aplicación en tejido óseo, sistema cardiovascular y sistema nervioso [3]. El Mg es una alternativa adecuada como implante biodegradable, dado que su forma iónica (Mg^{+2}) es esencial para el metabolismo humano al participar como cofactor en más de 300 reacciones enzimáticas. Además, es considerado neuroprotector y juega un rol importante en la recuperación de lesiones a nivel de la médula espinal [4]. Sin embargo, la principal limitación de este elemento es su elevada velocidad de corrosión en medios fisiológicos [4-6], por lo que surge la necesidad de aumentar la resistencia a la corrosión del Mg y de desarrollar estrategias que permitan controlar o estimar la cinética de reacción. Una alternativa es adicionar aleantes, considerando que estos deben ser biocompatibles, biodegradables y bioreabsorbibles, al igual que sus productos de degradación [6-7]. Se ha demostrado que su aleación con Zn y Ca, elementos esenciales para el metabolismo humano, exhibe buenas propiedades mecánicas generales, apropiada resistencia a la corrosión y adecuada biocompatibilidad [6-7].

Independientemente del biomaterial que se aplique, la esterilización es el paso previo, estrictamente necesario, a la exposición de un implante en un medio biológico dado; sin embargo, este procedimiento rara vez es tenido en cuenta en los estudios de biomateriales. Al respecto, es importante considerar que este proceso puede afectar la superficie del biomaterial y modificar algunas de sus propiedades, tales como la biocompatibilidad o la bioactividad [8]. Es de suma importancia analizar la degradación de aleaciones base Mg en medios similares al medio fisiológico. Entre ellos, la solución fisiológica simulada (SBF) constituye una solución inorgánica con una composición similar a la del plasma humano, utilizada comúnmente para evaluar biomateriales *in vitro* [9-10].

El objetivo de este trabajo se centró en realizar una caracterización superficial de una aleación base Mg (Mg ZX10, Magnesium Innovation Centre, Alemania) compuesta por: 98,91% p/p Magnesio, 0,94% p/p

Zinc y 0,15% p/p Calcio, para su futura aplicación en la construcción de NGCs. Se estudió el efecto de la esterilización sobre la aleación y la degradación en SBF en función del tiempo mediante un análisis de superficie y ensayos electroquímicos. En primera instancia, se realizó el análisis de la microestructura de la aleación. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de esterilización por 1 h a 180 °C; las muestras no esterilizadas se consideraron el grupo control. Luego, se llevó a cabo la evaluación del carácter hidrofílico y se determinó la energía superficial del material. Asimismo, las muestras control y esterilizadas se colocaron en inmersión en SBF a 37 °C y se estudió el proceso de corrosión mediante ensayos electroquímicos. Además, luego de diferentes tiempos de inmersión (0, 1 y 7 días) se midió el pH, se realizó un análisis químico por espectroscopia Raman y se evaluó la rugosidad de ambos grupos de muestras. Los resultados del análisis inicial demuestran que la aleación presenta una microestructura con una distribución de grano homogénea. Tanto las muestras control como esterilizadas poseen superficies hidrofílicas, con valores de energía superficial similares a los reportados para otras aleaciones base Mg [6]. En cuanto a los ensayos electroquímicos, se observó una menor degradación de la aleación esterilizada inmersa en SBF en relación a la muestra control (Fig. 1). Esta leve diferencia podría ser atribuida a la presencia de un óxido térmico inducido por el proceso de esterilización.

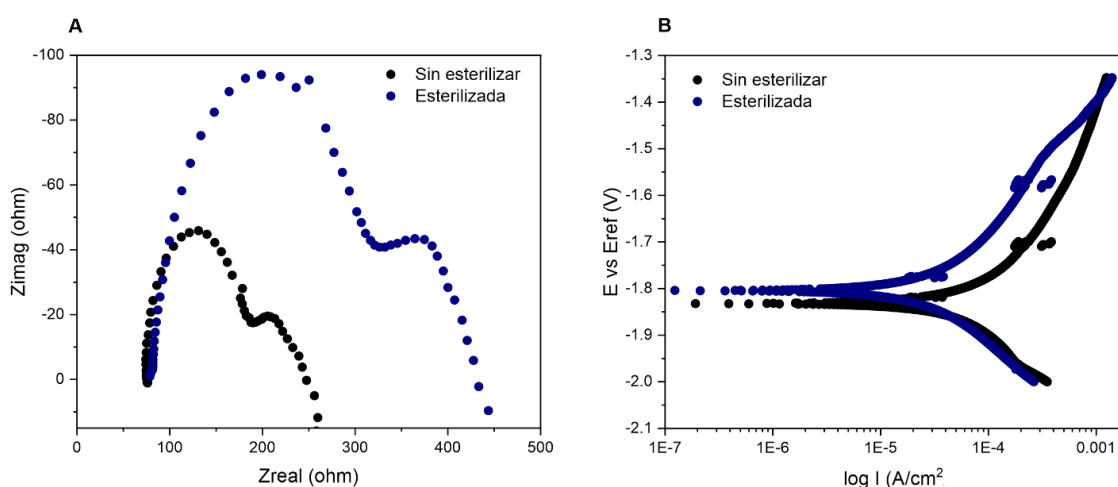


Figura 1: A- Diagrama de Nyquist y B- Curvas de polarización de Mg ZX10 sin esterilizar (negra) y esterilizada (azul) en SBF (solución fisiológica simulada).

Para ambos grupos, al colocar la aleación en SBF, se produce la reacción de oxidación del Mg con la consecuente producción de iones Mg^{+2} y la reducción del H_2O con la formación y liberación de H_2 y OH^- al medio, resultando en un incremento del pH. A su vez, los iones Mg^{+2} reaccionan con los grupos OH^- dando lugar a la formación de $Mg(OH)_2$. Asimismo, dado que la SBF contiene PO_4^{-2} y Ca^{+2} , se forman compuestos estables, tales como $Mg_x(Ca)_y(PO_4)_z$ o $Ca(PO_4)(OH)$, que se depositan sobre la superficie de la aleación [4-6]. Como consecuencia de este proceso, a lo largo del tiempo de inmersión, se evidenció una variación del pH de la SBF entre 9,5 y 8,5. Luego de diferentes tiempos de inmersión, los espectros Raman demuestran la presencia de $Mg(OH)_2$, MgO y diferentes modos vibracionales de PO_4^{-3} y CO_3^{-2} sobre la superficie de las muestras, sin observarse diferencias significativas entre los espectros de la aleación control y esterilizada. Por último, se observó un incremento de la rugosidad, tanto en muestras control como esterilizadas, coincidente con el proceso de degradación del material y el depósito de productos de corrosión de manera no uniforme. En conclusión, estos resultados demuestran que el proceso de esterilización (180 °C 1 h) no modifica significativamente las características superficiales de la aleación Mg ZX10. Asimismo, teniendo en cuenta que la aleación Mg ZX10 esterilizada presenta una menor corrosión respecto a la sin esterilizar y dada la alta velocidad de corrosión del material, este proceso resultó un método adecuado de esterilización. No obstante, es necesario continuar con el estudio de la aleación Mg ZX10 para analizar su comportamiento de degradación en diferentes condiciones similares a las biológicas y evaluar posibles modificaciones superficiales con el fin de optimizar sus propiedades y su potencial aplicación en el campo biomédico.

Agradecimientos: Los autores desean agradecer al Magnesium Innovation Centre (Alemania) por proveer la aleación, al CONICET, la Universidad Nacional de Mar del Plata y ANPCyT por el financiamiento otorgado y a Juan Ignacio Pastore del ICYTE por su ayuda con el procesamiento digital de imágenes.

Referencias

- [1] V. Sanjairaj, Nerve guide conduits for peripheral nerve injury repair: A review on design, materials and fabrication method, *Acta Biomaterialia* 106, 2020, 54-69.
- [2] S. Madduri, B. Gander, Growth factor delivery systems and repair strategies for damaged peripheral nerves, *Journal of Controlled Release* 161, 2012, 274-282.
- [3] S. Abdel-Gawada, A. Madiha, Corrosion studies and microstructure of Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications, *Surfaces and Interfaces* 14, 2019, 108-116.
- [4] T. Peng, L. Xuanyong, Surface modification of biodegradable magnesium and its alloys for biomedical applications, *Regenerative Biomaterials* 2, 2015, 135-151.
- [5] Y. Sun, B. Zhang, Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy, *Materials & Design* 34, 2012, 58-64.
- [6] X. L. Liu, W.R. Zhou, Effect of sterilization process on surface characteristics and biocompatibility of pure Mg and MgCa alloys. *Materials Science and Engineering C* 33, 2013, 4144-4154.
- [7] F. Bairo, S. Seiji, The Use of Simulated Body Fluid (SBF) for Assessing Materials Bioactivity in the Context of Tissue Engineering: Review and Challenges, *Biomimetics* 5, 2020, 57-76.



AEROGELAS BIOPOLÍMICOS COMO ADSORBENTES DE CONTAMINANTES IÓNICOS

M. Kloster*, N.E. Marcovich y M.A. Mosiewicki

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) – CONICET – Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): melina.kloster@intema.gob.ar

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Se obtuvieron aerogeles basados en quitosano a partir de la liofilización de hidrogeles entrecruzados con glutaraldehído. Estos fueron caracterizados mediante medición de densidad, porosidad, grado de hinchamiento y estabilidad en medio acuoso, propiedades que resultaron dependientes de la composición. Para probar su comportamiento como adsorbentes se realizaron ensayos con el colorante aniónico rojo Congo. Los datos experimentales de cinética de adsorción se ajustaron mediante el modelo de pseudo-segundo orden (PSO), mientras que los de equilibrio se modelaron con las isoterma de Freundlich y Sips, dependiendo de la composición del material, indicando heterogeneidad en su superficie.

La existencia de cursos de agua contaminados con especies iónicas, como lo son colorantes y tinturas, es una problemática que afecta a muchas poblaciones del planeta y el proceso de adsorción resulta una alternativa prometedora para la remediación de estos. Los aerogeles son materiales porosos de muy baja densidad que presentan alta área superficial específica y, al ser monolíticos, no es necesario recurrir a técnicas como la ultracentrifugación y/o filtración para su separación de las soluciones a tratar. Para la síntesis de estos aerogeles por medio de liofilización se utilizó como materia prima mayoritaria quitosano (Q), un polímero natural, biodegradable y no tóxico que se extrae los exoesqueletos de crustáceos comestibles. Este bio-polímero presenta excelente capacidad de adsorción de especies iónicas debido a los grupos amino presentes en su estructura que en medio ácido se encuentran protonados ($-NH_3^+$).

Para obtener el material, se partió de 100 mL de soluciones de quitosano (Q – 3 y 4%p/v) en ácido acético diluido (2%v/v) que se mezclaron con 25 mL de otras conteniendo diferentes proporciones de glutaraldehído (GA – 5 y 1%p/p₀) en agua. Las mezclas se dejaron gelar durante 24 h y se liofilizaron por 72 h, obteniéndose los aerogeles Q-3-GA-5, Q-4-GA-5 y Q-4-GA-1. La densidad se determinó como el cociente entre la masa y el volumen de muestra, la porosidad accesible se determinó por inmersión en etanol, el grado de hinchamiento por inmersión en agua destilada y, al secar las muestras, fue posible obtener el porcentaje conservado luego del ensayo, que es la forma de obtener la estabilidad en medio acuoso (Tabla 1).

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)	Grado de hinchamiento (g _{H2O} /g _{muestra})	Estabilidad (%) conservado	Ajuste PSO			Ajuste isoterma			
					$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t)$			Sips - $q_e = \frac{q_m K_s C_e^m}{1 + K_s C_e^m}$			
					k ₂ (g/(mg _{RC} min))	q _e (mg _{RC} /g)	R ²	q _m (mg _{RC} /g)	K _s (L/mg _{RC})	m	R ²
Q-3-GA-5	0.054	71	31.8	69	5.90E-4	24.697	0.992	66.763	9.86E-5	2.291	0.991
								Freundlich - $q_e = K_F C_e^{1/n}$			
								K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1/n	R ²	
Q-4-GA-5	0.059	50	22.8	75	4.94E-4	43.253	0.995	1.18E-11	8.065	0.992	
Q-4-GA-1	0.059	77	78.2	48	3.93E-3	17.434	0.996	4.33E-7	4.219	0.999	

Tabla 1: Propiedades de las muestras analizadas.

Para probar el desempeño de los materiales como adsorbentes se realizaron ensayos con el colorante aniónico rojo Congo (RC). Una fracción de material se puso en contacto con soluciones de RC de 100 mg/L en una relación de 0.06g_{muestra}:40 mL_{solución} por determinados intervalos de tiempo. Cumplido cada intervalo, el adsorbente se removió de las soluciones y se midió la absorbancia de las mismas por medio de espectroscopía UV-visible para determinar la cantidad de colorante que se transfirió al sólido. Los resultados de este ensayo se observan en la Fig. 1: a). El mismo procedimiento se repitió considerando un tiempo de 24 h y utilizando soluciones de RC de diferentes concentraciones (25, 50, 100 y 200 mg/L) (Fig. 1: b). En la Fig. 1: c) se muestran fotografías de las muestras antes y después de permanecer 24 h en contacto con soluciones de RC de 100 mg/L de concentración, en ellas se puede apreciar la expansión de las muestras al estar en contacto con las soluciones.

Los datos experimentales de la cinética de adsorción pudieron modelarse en todos los casos con el modelo de pseudo-segundo orden (PSO – Tabla 1), donde q_t y q_e son las capacidades de adsorción para un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente y k_2 es la constante de velocidad del modelo. Este modelo asume que la etapa limitante de la velocidad del proceso es la quimisorción. Por otra parte, los datos experimentales en el equilibrio se pudieron describir según el modelo de Sips (Tabla 1) para el caso de la muestra Q-3-GA-5, donde K_S es la constante de Sips, q_m es la capacidad máxima de adsorción y m está relacionado con la heterogeneidad en la superficie del material. En cambio, los datos para las muestras Q-4-GA-5 y Q-4-GA-1 se ajustaron con la isoterma de Freundlich (Tabla 1) donde K_F es la constante de Freundlich y $1/n$ es el factor de heterogeneidad. Ambas isotermas consideran la heterogeneidad en la superficie del material, pero la de Sips predice una capacidad de adsorción máxima que se correspondería con la formación de una monocapa. Los parámetros del modelado se reúnen en la Tabla 1.

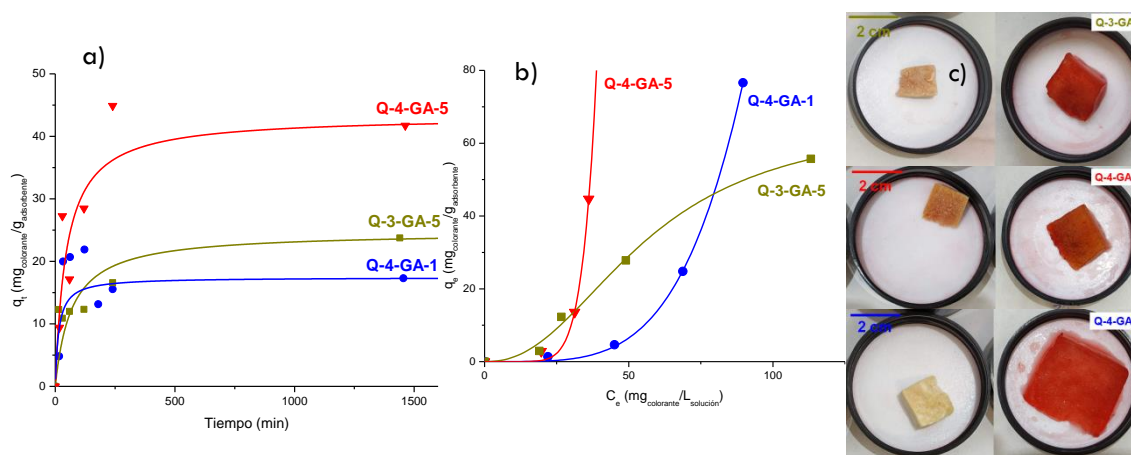


Figura 1: a) Cinética de adsorción; b) Isotermas de adsorción; c) Aspecto de las muestras antes y después del proceso.

Un aumento en la cantidad de GA empleada disminuye el grado de hinchamiento y la porosidad, pero mejora la estabilidad del material en medio acuoso, lo mismo ocurre cuando se aumenta la cantidad de quitosano en las formulaciones. Al aumentar la cantidad de entrecruzante y/o de polímero, las soluciones se vuelven más viscosas lo que dificulta que se forme una estructura de poros interconectados. Además, el grado de hinchamiento disminuye ya que el material que compone la red tridimensional se rigidiza y la superficie del mismo se vuelve más hidrofóbica por la disminución de la cantidad de grupos amino, dificultando la penetración de solvente. Aunque un mayor grado de hinchamiento y porosidad accesible son propiedades deseables para el proceso de adsorción en “batch”, los resultados obtenidos de los ensayos con RC (100 mg/L) demuestran lo contrario. En la Fig. 1: a) se observa que el aumento en la cantidad de entrecruzante resulta favorable para la adsorción de RC, aun si disminuye la cantidad de quitosano en las formulaciones. El aumento de GA podría provocar cambios en la naturaleza semicristalina del quitosano, creando un mayor número de sitios accesibles conforme disminuye el tamaño de los dominios cristalinos [1], y en las propiedades de textura de los materiales obtenidos favoreciendo el proceso de adsorción [2].

La Fig. 1b) muestra que las isotermas con las que se ajustaron los datos son del tipo S y ocurren debido a que las fuerzas de atracción soluto-soluto son relativamente mayores a las fuerzas de interacción entre soluto y adsorbente. Así, conforme avanza el proceso de adsorción, este se beneficia debido a que la

interacción con una capa ya adsorbida es mayor que la interacción con el adsorbente [3]. A partir de las isothermas de adsorción se puede corroborar que la superficie de las muestras analizadas es heterogénea ya que los factores m y $1/n$ presentan valores mayores a 1. La Fig.1: b) permite analizar qué adsorbente es conveniente utilizar según la concentración de RC presente en las soluciones. Para bajas concentraciones de colorante, menores a 50 mg/L, la muestra Q-3-GA-15 presenta mayor capacidad de adsorción que las otras.

En conclusión, se lograron sintetizar materiales entrecruzados basados en quitosano para ser utilizados como adsorbentes de contaminantes iónicos. Las propiedades de los mismos resultaron dependientes de la concentración de Q y de GA utilizadas. Se observó que el aumento de la proporción de entrecruzante tiene un mayor impacto en la capacidad de adsorción en soluciones de RC de 100 mg/L de concentración que las variaciones en la cantidad de quitosano.

Agradecimientos: Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación (ANPCyT, PICT-2017-1318 y PICT 2019-2677, PICT 2021-0153) y la Universidad Nacional de Mar del Plata (Proyecto 15/G625 - ING629/21). Agradecemos a la Universidad Nacional de Mar del Plata, además, por la beca otorgada a la Ing. Melina Kloster.

Referencias

- [1] A. Hebeish, R. Rafei, A. El-Shafei, The crosslinking of chitosan with glutaraldehyde for the removal of dyes and heavy metals ions from aqueous solutions, *Tintoria* 101, 2004, 28–34.
- [2] L. Poon, L.D. Wilson, J.V. Headley, Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. *Carbohydrate polymers* 109, 2014, 92-101.
- [3] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 1974, 47(3), 755-765.

ENERGÍA LIMPIA Y CUIDADO DEL MEDIO AMBIENTE A TRAVÉS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE AMONIACO, AVANCE EN EL USO DE NANOMATERIALES

E. Saab, A. Castro Luna, G.Cespedes, M. Asteazaran

Energías Alternativas, Tecnología y Desarrollo Sustentable (EnAlTecS), Centro de Investigación de Codiseño Aplicado (CODAPLI), UTN-FRLP Avda. 60 y 124 S/N, Ciudad de Berisso, Pcia. Buenos Aires, Argentina.

emirsaab@gmail.com

Tópico: T10 Materiales para aplicaciones en energía, salud y medio ambiente. **Categoría:** C3Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (doctorado).

En el marco del desarrollo de la tesis doctoral titulada: Investigación de Celdas de Combustible de Amoníaco Directo como fuente de Energía Alternativa. Desarrollo de Electrocatalizadores para las Reacciones de Electrodo en Medio Alcalino; se estudiaron nanomateriales electrocatalíticos que desempeñan un papel crucial en la mejora de la eficiencia y la reducción de los costos de las celdas de combustible de amoníaco. Estas celdas de combustible utilizan amoníaco como combustible y ofrecen una alternativa prometedora a los sistemas de energía convencionales debido a su alta densidad de energía y la posibilidad de producir amoníaco a partir de fuentes renovables.

Los electrocatalizadores se utilizan en una gran variedad de aplicaciones, tales como celdas de combustible, electrolizadores, baterías recargables y sensores electroquímicos. Estos materiales son generalmente compuestos por metales, óxidos metálicos o polímeros conductores, que poseen propiedades catalíticas específicas.

En una celda de combustible, un electrocatalizador acelera la reacción de oxidación del combustible en el ánodo y la reacción de reducción del oxidante en el cátodo, permitiendo la generación de electricidad de manera eficiente. En un electrolizador, los electrocatalizadores facilitan la reacción de electrólisis del agua para producir hidrógeno y oxígeno. En ambos casos, el electrocatalizador actúa reduciendo la resistencia eléctrica y mejorando la velocidad de la reacción.

Se han investigado una serie de nanomateriales electrocatalíticos para su uso en celdas de combustible de amoníaco. Entre ellos, catalizadores basados en metales preciosos. Los metales preciosos, como platino (Pt), paladio (Pd) y rutenio (Ru), son ampliamente utilizados como catalizadores en celdas de combustible debido a su alta actividad electrocatalítica. Estos metales pueden ser sintetizados en forma de nanopartículas para aumentar su área superficial y mejorar la eficiencia de la reacción electroquímica. Además, se han estudiado aleaciones y compuestos bimetálicos y trimetálicos. La formación de aleaciones o nanocompuestos de metales preciosos con otros materiales, como metales menos nobles u óxidos metálicos, pueden mejorar aún más las propiedades electrocatalíticas. En este trabajo, las aleaciones Pt-Cu y Pt-Cu-Ru han demostrado una mayor actividad electrocatalítica para la oxidación del amoníaco en comparación con el platino puro.

Se han realizado voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ en KOH 1 M, como electrolito soporte, y una concentración de 0,5 M de NH₄OH. Los resultados para los diferentes catalizadores se muestran en las Figura 1.

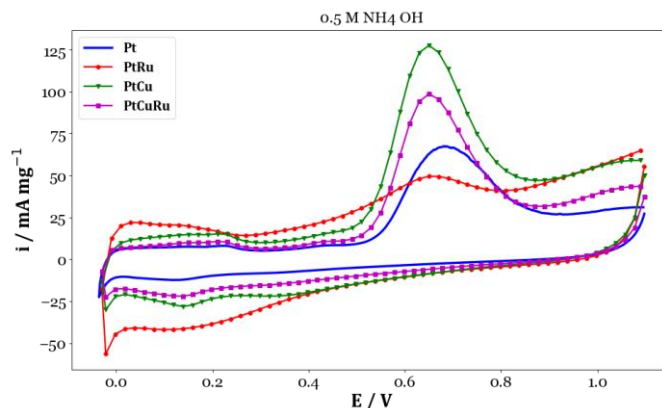


Figura1: Voltamperograma cíclico de electrocatalizadores de Pt/PtRu/PtCu/PtCuRu/C en 0,5 M MNH₄OH + 1 M KOH a 20 mV s⁻¹

Se logró sintetizar de forma adecuada materiales nanoestructurados con buenas propiedades electrocatalíticas para la reacción de oxidación de amoníaco (AOR) en medio alcalino. El método de impregnación modificado para la síntesis ha mostrado ser muy adecuado para la obtención de catalizadores usados en la celda de combustible de amoníaco directa. De los materiales sintetizados, el PtRu, resultó ser el material menos activo.

Existen aún desafíos asociados con las celdas de combustible de amoníaco, la eficiencia energética y la durabilidad de los electrodos y el electrolito que son en la actualidad temas de investigación en desarrollo. Además, la eliminación de los subproductos de la reacción, como el nitrógeno que puede quedar quimisorbido, también es un aspecto importante que se debe considerar. Sin embargo, en este trabajo, se ha puesto especial atención en el desarrollo de nuevos materiales para mejorar la reacción de oxidación de amoníaco, para que permita obtener mayor densidad de corriente al evaluar la reacción en el ánodo de la celda de amoníaco directa.

Nanomateriales





SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MESOPOROSOS DE HIERRO

E. Fornasin^{*(1)}, N. Cuello⁽¹⁾, M. Oliva⁽²⁾, G. Eimer⁽¹⁾ y V. Elías⁽¹⁾

(1) Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET), FAMAF, UNC, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico: efornasin@frc.utn.edu.ar

Tópico: T11. Categoría: C3

En el presente trabajo se sintetizaron óxidos de hierro mediante la metodología de moldeado duro. Luego se procedió a la caracterización de las propiedades estructurales y fisicoquímicas de estos por medio de DRX (Difracción de rayos X), y a un análisis de composición superficial por medio de XPS (Espectroscopía de Rayos X). Además, se evaluaron sus propiedades magnéticas por medio curvas de magnetización a temperatura ambiente.

El interés en las nanotecnologías y materiales a nanoescala, en particular en las nanopartículas magnéticas (NPM), ha crecido recientemente y sus aplicaciones han atraído la atención tanto de la investigación como de las comunidades industriales en los sectores químico, ambiental y médico. En este sentido se ha demostrado su aplicación efectiva en procesos de purificación y tratamiento de aguas por separación con membrana [1]. Asimismo, las NPM basadas en especies de hierro, tienen interesantes propiedades redox que pueden dar lugar a la degradación de una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en fuentes de agua contaminada, tales como los solventes fenólicos [2]. En el presente trabajo se han sintetizado y caracterizado vía moldeado duro óxidos mesoporosos de hierro. Este procedimiento consiste en la impregnación de una matriz mesoporosa con una solución de un precursor metálico en un solvente determinado, calcinación para la formación del óxido, y eliminación del material usado como molde. Los precursores de hierro que se usaron fueron nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y acetilacetato férrico ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$). La matriz a impregnar fue la sílice SBA-15 y se usaron como solventes etilenglicol (EG) y etanol (ET). Para eliminar la sílice, se usó una solución 2 M de hidróxido de sodio (NaOH) como agente de disgregación de la matriz. Para el lavado y neutralización, se usó agua destilada y alcohol etílico al 96 % v/v .

Se sintetizaron 3 muestras de óxidos mesoporosos de hierro, los cuales se nombraron como sigue: Fe(1)/EG, Fe(1)/ET y Fe(2)/ET, donde 1 indica que se usó $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 2 que se usó $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ como precursores de Fe, y ET o EG indican el solvente empleado. En la etapa de lavado de la muestra Fe(1)/EG, hubo dificultad para separar las partículas generadas, por lo que se optó por el uso de etanol como solvente en las demás síntesis , lo cual resultó en una mejor separación de partículas.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y los difractogramas se muestran en la Figura 1. Se observa que todos los materiales corresponden a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con picos en los ángulos 24, 33, 35, 40, 50, 54, 57, 62, 64, 72, 75 [3]. En Fe(2)/ET aparecen además de los picos de la hematita, picos en los ángulos 30 y 43, correspondientes a la fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [4]. Esto indica una mezcla de ambas fases en este material.

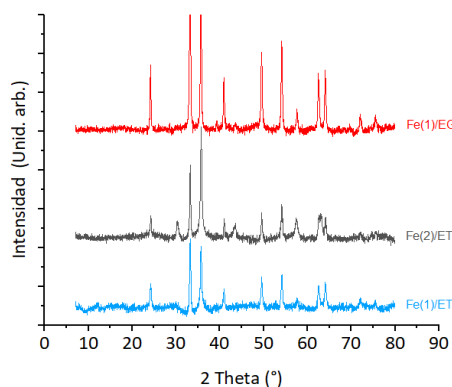


Figura 1: Difractogramas DRX

En las curvas correspondientes al análisis por espectroscopía de rayos X (XPS) (Figura 2) se observan los picos de los fotoelectrones Fe 2p que aparecieron a 710,5 eV y 724,2 eV con un pico satélite en 718,8 eV, siendo la separación del doblete 2p de 13,7 eV [5]. Estas características corresponden al Fe³⁺ en Fe₂O₃.

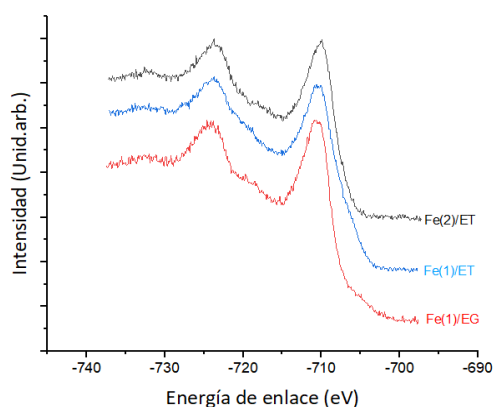


Figura 2: Espectros XPS

En las curvas de magnetización (Figura 3) se observa que todas las muestras presentan baja coercitividad (Fe(1)/ET $6,8 \cdot 10^{-4}$ T, Fe(2)/ET $6,7 \cdot 10^{-4}$ T, Fe(1)/EG $6 \cdot 10^{-4}$ T) pudiendo considerarse como magnéticamente blandas. Por su parte, la curva de magnetización del material Fe(2)/ET presenta el mayor momento de saturación ($M_s=28,62 \text{ Am}^2/\text{Kg}$), seguida de la curva de Fe(1)/EG ($M_s=5,06 \text{ Am}^2/\text{Kg}$), y por último, la curva de Fe(1)/ET ($M_s=2,58 \text{ T}$). El mayor valor de Fe(2)/ET puede deberse a la estructura cúbica de la maghemita, la cual tiene un comportamiento magnético distinto a la estructura romboédrica de la hematita [4].

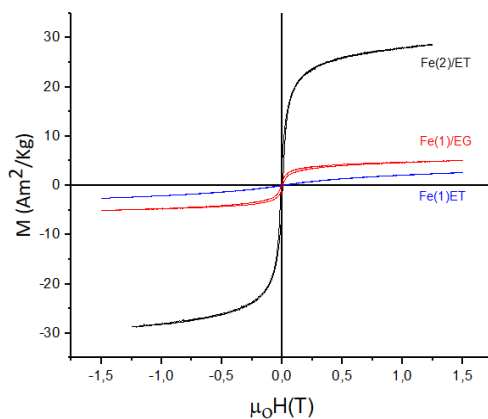


Figura 3: Curvas de magnetización de los materiales sintetizados.

Se sintetizaron con éxito óxidos mesoporosos de hierro. Cuando se usó nitrato férrico (Fe(1)/EG y Fe(1)/ET) la fase predominante que se formó fue hematita. En tanto que al utilizar acetilacetionato férrico como precursor (Fe(2)/ET1) resultó en la presencia de una mezcla de fases (hematita y maghemita), siendo la presencia de esta última fase la responsable de que esta muestra presentara el mayor momento magnético observado. Los resultados sugieren que al usar $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, la presencia del contraíón orgánico de mayor tamaño estaría influyendo marcadamente en el desarrollo de las fases cristalinas de los óxidos formados.

Referencias

- [1] A.S. Al-Hobaib, K. M. Al-Sheetan, L. El Mir, Effect of iron oxide nanoparticles on the performance of polyamide membrane for ground water purification, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 107–110.
- [2] L. Xu, J. Wang, Magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as an efficient fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol, *Environmental Science and Technology*, 2012, 10145–10153.
- [3] M. Zainuri, Hematite from Natural Iron Stones as Microwave Absorbing Material on X-Band Frequency Ranges, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 196(1).
- [4] M. M. Can, M. Coşkun, T. Firat, A comparative study of nanosized iron oxide particles; Magnetite (Fe₃O₄), maghemite (γ-Fe₂O₃) and hematite (α-Fe₂O₃), using ferromagnetic resonance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 542.
- [5] B. Solsona, T. García, R. Sanchis, M. D Soriano, M. Moreno, E. Rodríguez-Castellón, S. Agouram, A. Dejoz, J. M. López Nieto Total oxidation of VOCs on mesoporous iron oxide catalysts: Soft chemistry route versus hard template method. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 273–281.

MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS DE TiO₂ COMO FOTOCATALIZADORES ACTIVOS PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES ACUOSOS

P. Ochoa Rodríguez*⁽¹⁾, M. Martín⁽²⁾, M.L. Satuf⁽²⁾, G. Eimer⁽¹⁾ y V. Elías⁽¹⁾

(1) Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), CONICET, Ruta Nacional nro. 168, Km 0, Santa Fé, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): pochoa@frc.utn.edu.ar

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

En el presente trabajo se expone el rol del TiO₂ (dióxido de titanio) mesoporoso como fotocatalizador en procesos de tratamiento de efluentes acuosos, utilizando radiación visible proveniente de distintas fuentes. Se demostró que dopando la estructura de titanía con elementos foto-sensibilizadores como el carbono y el hierro, junto a un tratamiento moderado de calcinación final, el material responde a la luz visible, ya sea provenga de módulos LED en sistemas batch, o de un simulador solar en sistemas continuos. Así, se lograron elevadas tasas de degradación para distintos contaminantes orgánicos, como fármacos o colorantes, en suspensiones acuosas.

En los tiempos actuales, cada vez son más los esfuerzos que se realizan para dar respuesta a la problemática de los distintos cursos de agua (superficial y subterránea) contaminada con sustancias orgánicas de diversa índole, de naturaleza refractaria. Compuestos como fármacos, pesticidas, colorantes u otros derivados llegan al agua debido a que las industrias que los producen no realizan un tratamiento adecuado de sus efluentes, sumado al uso regular que se realiza de algunos de estos compuestos en la actividad doméstica. Según lo reportado, estas sustancias no se encuentran aún en elevadas concentraciones, y si bien su presencia en los ecosistemas no es necesariamente nueva, recientemente ha comenzado el interés por ellos, su monitoreo y seguimiento. Por esto, es que se las denomina contaminantes emergentes. Es importante abordar esta problemática y repensar nuevas estrategias de remediación para poder prevenir los efectos que implicaría su bioacumulación con la consiguiente alteración mutagénica en los organismos autóctonos [1]. Un grupo de contaminantes de reciente interés es el de los fenoles, dado que presentan un elevado nivel de genotoxicidad y efectos disruptores endócrinos. A su vez, sus derivados, como los clorofenoles, también son tóxicos y principalmente no biodegradables. Proviene de actividades industriales en auge, como ser la fabricación de resinas fenólicas, plásticos, o la industria petrolera, por lo que su presencia en el medio acuático es inminente [2]. El Paracetamol constituye otra sustancia de riesgo cuando se encuentra en el agua, llega fácilmente a ella dado su amplio uso como analgésico y antipirético, y cuyos efectos son peligrosos por su capacidad de bioacumulación y su carácter de disruptor endocrino. Finalmente, considerando ahora los efluentes de la industria textil, el colorante Ácido Naranja 7 es otro compuesto orgánico que, una vez liberado en cursos de agua, al interactuar con otras sustancias puede derivar en la generación de nuevas especies con potencial cancerígeno [3].

Las tecnologías de remediación que actualmente se utilizan involucran procesos de adsorción, filtración, coagulación, ozonólisis, bio-procesos con enzimas, electrolisis, entre otras técnicas. Sin embargo, todos estos trabajos implican cuestiones operacionales complejas y costos elevados, sumado a los problemas que surgen al momento de intentar escalar hacia el tratamiento de mayores volúmenes de agua, debido al estricto control que demandan algunas variables operacionales. Los Procesos Avanzados de oxidación constituyen una alternativa prometedora, por cuanto ya se ha reportado de la obtención de buenos resultados empleando estas tecnologías. Algunos de estos procesos implican el uso de agentes oxidantes y radiación UV. De todos modos, y a los fines de avanzar hacia tecnologías más versátiles con potencialidad de escalar hacia reactores escala banco o planta piloto, recientemente la fotocatalisis pura heterogénea con luz visible resulta llamativa, dado que sólo precisa de una fuente de luz y un sólido semiconductor que funcione como fotocatalizador. Sin embargo, es de fundamental importancia el

empleo de fuentes de radiación cada vez más eco-compatibles, es decir, desplazar el uso de las lámparas convencionales de mercurio hacia módulos LED por ejemplo. Por lo cual, es necesario emplear materiales que respondan ante estos estímulos de luz visible, dado que la mayor parte de ellos sólo responden a radiaciones de elevada energía. Uno de los materiales más utilizados en fotocatalisis es el dióxido de titanio (TiO_2), justamente por su bajo nivel de toxicidad y costo [4]. Sin embargo, el mismo sólo es activo bajo radiación UV.

El propósito de este trabajo fue diseñar un material de TiO_2 activo bajo luz visible, para poder ser puesto a prueba en reacciones de degradación de paracetamol (PCT), ibuprofeno (IBU), ácido Naranja 7 (AO7) y compuestos derivados de los cloro-fenoles, como el 4-clorofenol (4-CP). De este modo, era necesario desarrollar un material dopado o modificado, siendo el hierro la especie seleccionada para el dopaje. La primera etapa del trabajo es la obtención del fotocatalizador. En términos generales, se siguió una ruta clásica sol-gel pero sin utilizar agentes moldeantes de estructura (a los fines de desarrollar procedimientos más eco-compatibles). Como fuente de titanio se empleó n-butóxido de titanio, en un sistema compuesto además por etanol, agua y ácido nítrico. Al cabo de un tratamiento hidrotérmico a 150 °C y centrifugación posterior, se obtuvieron los fotocatalizadores. A través de una serie de estudios de caracterización, pudo determinarse la naturaleza mesoporosa de los materiales con áreas específicas superiores a los $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y estructura cristalina compuesta por anatasa. Además, pudo inferirse el auto-dopado con especies de carbono junto con las especies de hierro incorporadas en las estructuras. Entre las variables que se analizaron se encuentra aplicar un tratamiento de calcinación intermedio, y la sinergia de la presencia simultánea de hierro y carbono. Pudo comprobarse que calcinando a 150 °C promueve un proceso de difusión o promoción de los dopantes hacia sitios sustitucionales o intersticiales en la matriz de titanio, que otorga mayor fotosensibilidad en los materiales, lo cual se visualiza en los espectros de absorción de luz que presentan, obtenidos mediante la técnica Espectrometría UV-Vis de reflectancia difusa (RD) (Figura 1). Los sólidos calcinados a 150 °C y dopados tanto con hierro como con carbono, fueron los que presentaron el mayor nivel de absorción de luz visible, convirtiéndolos en potencialmente eficientes para las reacciones fotocatalíticas. La nomenclatura de los materiales fue MT-x (para los materiales sin hierro) y Fe-MT-x (materiales con hierro), siendo "x" la temperatura de calcinación empleada (su ausencia indica que no hubo calcinación).

Todas las reacciones, para los ensayos del catalizador en suspensión, se llevaron a cabo en un foto-reactor construido en el laboratorio, equipado con ocho módulos LED (de 10 W de potencia cada uno) que emiten en el rango visible con un máximo en 480 nm. En el reactor se introducen 100 mL de la solución 20 mg L^{-1} del contaminante, junto con 1 g L^{-1} de catalizador. Previamente, el sólido y la solución fueron puestos en contacto durante 45 min sin luz, para asegurar el equilibrio adsorción-desorción. El seguimiento o evolución de la concentración de las sustancias se realizó bien por HPLC (cromatografía líquida), o bien por espectrometría UV-Vis. Tomando como referencia tiempos de reacción relativamente cortos, los mejores resultados de degradación se obtuvieron precisamente con el material co-dopado con hierro y carbono, y calcinado a 150 °C (Fe-MT-150). En este sentido, al cabo de 60 min de reacción se logró degradar IBU en un 50%, y una degradación prácticamente total (~95%) para AO7 y PCT. Estos resultados fueron atribuidos tanto a la naturaleza mesoporosa del sólido y su consiguiente disponibilidad para el desarrollo de las reacciones de oxidación superficiales, como a su disminuido band-gap por la generación de nuevos estados electrónicos [5] y consiguiente fácil activación con luz visible.

Debido a los buenos resultados obtenidos para sistemas batch con los catalizadores en suspensión acuosa, se elaboraron recubrimientos de vidrio con las suspensiones obtenidas luego de finalizar el tratamiento hidrotérmico durante la síntesis de los sólidos. Dichos recubrimientos luego fueron calcinados según corresponda a 150 °C. De este modo, se obtuvieron films que fueron inmovilizados en microrreactores expuestos a la radiación emitida por un simulador solar, en un sistema de reacción continuo. Para estas experiencias, se evaluó la degradación del contaminante 4-CP. Al igual que para los ensayos batch, el mayor nivel de degradación del contaminante se consiguió con el recubrimiento del sólido co-dopado y calcinado a 150 °C (Fe-MT-150), verificando la tendencia en cuanto al comportamiento fotocatalítico.

Finalmente, se puede afirmar el avance conseguido en el desarrollo de nano-materiales (con propiedades físico-químicas y ópticas) activos bajo radiaciones de menor energía (como la visible-solar), para ser empleados en procesos de remediación ambiental eco-compatibles, con posibilidad de incursionar en el escalado de los mismos hacia escala banco o planta piloto.

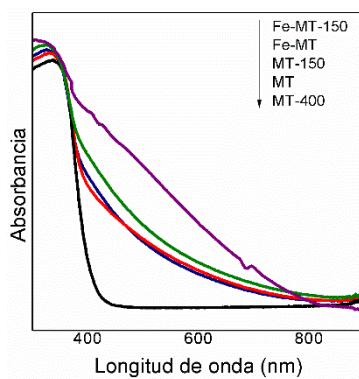


Figura 1: Espectros UV-Vis RD de los sólidos sintetizados.

Agradecimientos: Se agradece a UTN-FRC y a CONICET por el soporte financiero.

Referencias

- [1] G. Reichert, S. Hilgert, S. Fuchs, J. Rodrigues Acevedo, Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America, *Environmental Pollution*, 255, 2019, 113140.
- [2] A. Gallego, J. Soulé, H. Napolitano, S. Rossi, C. Vescina, S. Korol, Biodegradability of Chlorophenols in Surface Waters from the Urban Area of Buenos Aires, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 100 (4), 2018, 541-547.
- [3] M. Fram, K. Belitz, Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of the Total Environment*, 409, 2011, 3409-3417
- [4] P. Ochoa Rodríguez, G. Pecchi, S. Casuscelli, V. Elías, G. Eimer, A simple synthesis way to obtain iron doped TiO₂ nanoparticles as photocatalytic surfaces, *Chemical Physics Letters*, 732, 2019, 136643.
- [5] Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Chen, Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light, *Applied Surface Science*, 256 (13), 2010, 4260-4268.

DISEÑO DE UN FILM DE AGAR CON NANOPARTÍCULAS CuNi Y SU ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA EN AGUAS DE EFLUENTES INDUSTRIALES

Y. Illanez*⁽¹⁾, **C. Fernandez**⁽¹⁾, **E. Reyero**⁽¹⁾, **A. Solé Guibelalde**⁽²⁾, **C. Cangiano**⁽¹⁾, **M. Esquivel**^(3,4) y **M. Cangiano**^(1,5)

(1) Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Ruta 55 Ext. Norte, Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

(2) Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Ruta Nº 55 Ext. Norte, Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

(3) Centro Atómico Bariloche (CNEA - CONICET), Avenida Bustillo km 9,5, Bariloche, Rio Negro, Argentina.

(4) UNCo-Bariloche, Quintral 1250, Bariloche, Rio Negro, Argentina.

(5) Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI)-CONICET. FICA-UNSL, Ruta 55 Ext. Norte, Villa Mercedes, San Luis Argentina.

*Correo Electrónico: yaillanez@unsl.edu.ar

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

En este trabajo, se diseñaron Films de agar con el agregado de NPs CuNi, a partir de la metodología de Kumar y col. (2019) y el método del citrato-gel. Los Films, fueron caracterizados mediante DRX, TG, SEM y EDS. La actividad antimicrobiana fue evaluada frente a una muestra líquida de un efluente industrial mediante ensayos de DBO y de Recuento Total destinado al recuento de aerobios mesófilos. Como conclusión podemos decir que se desarrollaron avances en el diseño de Film a base de agar y NPs CuNi con buena consistencia y estabilidad térmica con marcada actividad antimicrobiana.

Las nanopartículas metálicas son importantes por la alta capacidad de eliminación de contaminantes en soluciones acuosas, ello sumado a sus características de compatibilidad con el ambiente, bajo costo de producción, alta eficiencia en la remoción y el amplio espectro de contaminantes en los que pueden ser aplicadas [1]. Las nanopartículas a base de cobre-níquel (NPs CuNi) son atractivas por diversas propiedades (resistencia a la corrosión, buena ductilidad y conductividad térmica, entre otras). Existe evidencia científica reciente que demuestra la capacidad de NPs CuNi para reducir el crecimiento de diferentes agentes microbianos patógenos [2,3].

En este trabajo, se sintetizaron y caracterizaron Films a base de agar con el agregado de NPs CuNi y se evaluó la capacidad antimicrobiana de los mismos en aguas de efluentes industriales.

Las NPs CuNi fueron obtenidas por el método del citrato-gel. Los Films se prepararon según la metodología de Kumar y col. [4], se analizaron algunas variantes de este método para optimizar la consistencia y textura del material obtenido. Una vez alcanzada la mejor consistencia, se prepararon dos muestras: Film control sin el agregado de Nps (Film- C) y Film al cual se le agregaron las NPS CuNi (Film-NPs). Los Films-NPs y el respectivo control sin NPs fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), termogravimetría (TG), microscopía electrónica de barrido (SEM) y se estudió la composición elemental mediante espectroscopia dispersiva en energías (EDS). La actividad antimicrobiana fue evaluada frente a una muestra líquida de un efluente industrial mediante la realización de ensayos de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y ensayos de Recuento Total destinado al recuento de aerobios mesófilos.

En base a las modificaciones de la técnica de Kumar y col. se determinó que la consistencia y textura óptimas del Film se alcanzaron cuando se preparó con 5% de agar combinadas 10 % de glicerol. El análisis de TG arroja que la máxima pérdida de peso del Film-C se da a 300 CCen comparación con el Film-NPs que ocurre a 470 CC lo que indica una mayor estabilidad térmica de este último.

En los difractogramas realizados a los Film-Nps se observaron picos que indicaron la presencia de la solución sólida Cu-Ni y agar respectivamente. Los resultados de las cuantificaciones de los Film-Control y Film-Nps permitió determinar la homogeneidad composicional de los mismos. Al comparar los resultados se observa que los Film-Control presentan C y O, los Film-Nps poseen los contenidos de C, O, Ni y Cu correspondientes a la mezcla de agar con NPs CuNi. Estos resultados concuerdan con la caracterización realizada mediante DRX. En las imágenes SEM obtenidas se observaron variaciones estructurales y mayor presencia de microorganismos en los Film-C.

La Tabla 1 contiene los valores de DBO en aguas de efluentes industriales. La muestra control corresponde a mediciones realizadas al poner en contacto el Film-C con el efluente industrial y la muestra con Film-Nps pertenece a mediciones tomadas después de poner en contacto el efluente con el Film-Nps.

Los valores de DBO no arrojaron diferencias entre la muestra control y la muestra con Film-Nps debido a que la DBO es una técnica que mide la materia orgánica total, no diferencia microorganismos viables de aquellos no viables. En consecuencia, para complementar este estudio, se realizaron ensayos de recuento en placa. Los resultados de recuento en placa se muestran en la Figura 1. En la Figuras 1 a y b se presentan los resultados obtenidos en el tratamiento de las aguas residuales con Film-C (sin tratamiento con Nps) y las tratadas con Film-NPs (tratamiento con Nps), respectivamente. Por un lado, se obtuvo en placa un césped parejo de microorganismos que refleja una alta concentración de los mismos en aguas expuestas al Film-C, a diferencia de los resultados obtenidos en aguas tratadas con Film-NPs donde se observó menor densidad de crecimiento microbiano y fue posible identificar a las colonias individualmente para el recuento, siendo el mismo 296 UFC/mL. Estos resultados muestran un marcado poder de inhibición del Film-NPs frente al crecimiento de microorganismos aerobios mesófilos presente en agua de efluente industrial.

DBO [mg/L]		
Muestra Control	530	560
Muestra con Film-Nps	1170	1320

Tabla 1: Valores de DBO en aguas de efluentes industriales.



Figura 1: Recuento en placa con efluente: a) Tratamiento con Film-C; b) Tratamiento con Film-NPs.

Como conclusión podemos decir que se desarrollaron avances en el diseño de Film a base de agar y NPs CuNi obtenidas mediante el método citrato gel.

Se estandarizaron los pasos de síntesis y caracterizaciones de un nuevo nanomaterial con buena consistencia y estabilidad térmica con marcada actividad antimicrobiana aplicado en un efluente industrial contaminado.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la UNSL y al CONICET por el soporte financiero brindado.

Referencias

- [1] M. G. Muñoz-Carrillo, C. Garcidueñas-Piña, R. C. Valerio-García, J. L. Carrasco-Rosales, J. F. Morales-Domínguez, Green Synthesis of Silver Nanoparticles from the Opuntia ficus-indica Fruit and Its Activity against Treated Wastewater Microorganisms, *Journal of Nanomaterials*, 2020, 1-10.
- [2] C. de los A. Fernandez, Y. Illanez, J. Yanke, N. Comelli, M. R. Esquivel, M. de los A. Cangiano, Caracterización de las Propiedades Antibacterianas de Nanopartículas Biometálicas Cu-Ni para uso en Saneamiento de Efluentes, XV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales 2021, 222-227.
- [3] C. de los A. Fernandez, Y. Illanez, G. Fernandez, M. R. Esquivel, M. de los A. Cangiano, Antimicrobial Activity against Escherichia coli of Cu-Ni Nanoalloy and Combination of Ag Nanoparticles, obtained by different method, *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 9, 2021, 420-427.
- [4] S. Kumar, J. C. Boro, D. Ray, A. Mukherjee, J. Dutta, Bionanocomposite films of agar incorporated with ZnO nanoparticles as an active packaging material for shelf life extension of green grape, *Heliyon* 5, 2019, e01867.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MOLÉCULAS AUTOENSAMBLADAS DE 3-AMINOPROPILTRIEOXISILANO (APTES) SOBRE SUPERFICIES DE ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO (ITO) MEDIANTE EL EMPLEO DE DISTINTAS METODOLOGÍAS



E. Olate*⁽¹⁾, **C. Santibáñez**⁽¹⁾, **D. Zambrano**⁽¹⁾ y **I. Berlanga**⁽¹⁾

(1) Laboratorio de Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM), Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales (DIQBM), Universidad de Chile, Santiago, Chile.

*Correo Electrónico (Eyleen Olate): eyleen.olate@ug.uchile.cl

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin carrera de grado.

Esta investigación está enmarcada en la preparación de SAMs de 3-Aminopropiltriéoxisilano (APTES), mediante el empleo de distintas metodologías basadas en distintos solventes polares y apolares. Con el fin de establecer un protocolo óptimo, las muestras se caracterizan mediante las técnicas de ángulo de contacto, XPS, AFM, y voltamperometría cíclica, cuya interpretación y comparación con estudios similares encontrados en la literatura permitirán evaluar la calidad de las SAMs formadas. A partir del análisis de resultados, se concluye que el protocolo óptimo es aquel que se prepara en etanol al 0,5% v/v y calentando a 60°C para la molécula APTES. Sin embargo, cuando se emplea tolueno como disolvente a pesar de indicar buenas propiedades de adhesión, los análisis obtenidos por AFM muestran que la funcionalización no es homogénea, no siendo preferible como una opción para el posterior anclaje de moléculas.

La Tabla 1 muestra los diversos protocolos reportados en la literatura para la preparación de SAMs sobre superficies de ITO:

Solvente; Concentración SAM	Condiciones de funcionalización	Remoción de moléculas no reactivas	Ref.	Abreviación
Etanol; 0,5%v/v (Prot.1) y 1%v/v (Prot.2) APTES	60°C por 15 min.	Enjuague con etanol.	[1]	APTES EtOH
Tolueno; 0,5%v/v APTES	110°C por 2 horas en atmósfera de N ₂ .	Enjuague con etanol. Horno de secado a 100°C por 10 min.	[2]	APTES Tol.
Etanol; 0,5%v/v APTES	Baño ultrasonido por 30 min.	Enjuague con CHCl ₃ , agua, etanol. Horno de secado a 115°C por 50 min.	[3]	APTES EtOH sonic.
Agua; 0,5%v/v APTES	95°C por 15 min.	Enjuague con agua. Horno de secado a 100°C por 20 min.	[4]	APTES H ₂ O
Tolueno Seco; 0,5%v/v APTES	110°C por 2 horas en atmósfera de N ₂ .	Enjuague con etanol. Horno de secado a 100°C por 10 min.	[5]	APTES Tol. seco
Octanol; 0,5%v/v APTES	160°C por 20 min.	Enjuague con hexano, agua. Horno de secado a 70°C por 15 min.	[6]	APTES Oct.

Tabla 1. Resumen de protocolos de funcionalización con SAMs.

Se han estudiado protocolos que utilizan etanol, agua, tolueno y octanol como solventes para la funcionalización con APTES, ocupando la misma concentración de 0.5%v/v de la SAM.

Como primera caracterización, se tiene ángulo de contacto y energía libre superficial, la relación más simple descrita entre las tensiones superficiales y el ángulo de contacto en equilibrio es mediante la ecuación de Young. La energía libre superficial permite comprender y caracterizar fenómenos superficiales como adsorción, mojabilidad, adhesión, fricción, aspectos relacionados a lubricación e incluso biocompatibilidad con otras sustancias [7]. A partir del análisis de resultados ya presentado, se concluye que los protocolos para la funcionalización con APTES que permitirán un mejor anclaje de moléculas es ITO-APTES Etanol 0.5% v/v e ITO-APTES Tolueno 0.5% v/v, los que presentan valores de energía libre superficial de 62.25 mJ/m² y 61.18 mJ/m² según método de media armónica.

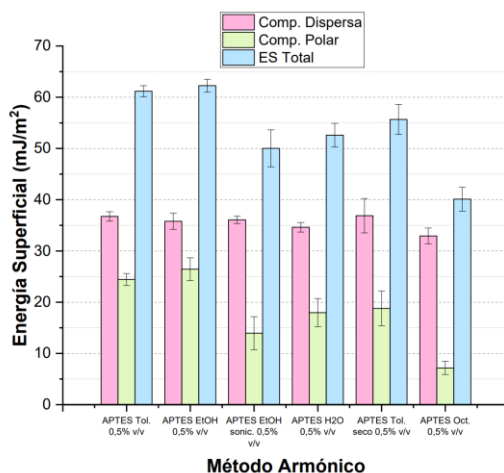


Figura 1. Energía libre superficial por método de media armónica de muestras de tolueno, EtOH, EtOH sonificado, agua, tolueno seco y octanol.

Se realiza la caracterización por AFM de las muestras de APTES preparadas en etanol, tolueno y agua calentada como se ve en la Figura 2. Las rugosidades obtenidas se observan en la Tabla 2, teniéndose los valores más altos para el ITO APTES Tol. con R_{RMS} (Roughness Root Mean Square) y R_A (Roughness Average) 4.2 nm y 3.1 nm, respectivamente, mientras que de las muestras con SAMs, la menos rugosa es la de APTES H₂O con valores de 2.4 nm y 2 nm, respectivamente.

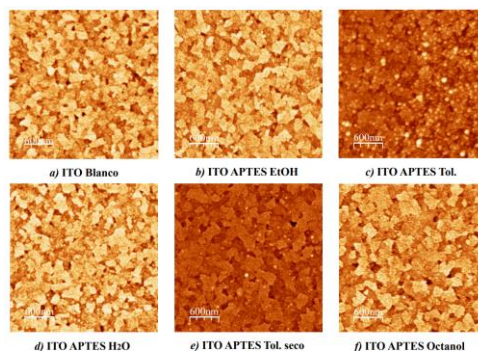


Figura 2. AFM muestras ITO-APTES calentado en solventes etanol, tolueno, agua y octanol.

Muestra	Rugosidad RMS [nm]	Rugosidad promedio [nm]
ITO Blanco	2,7	2,2
ITO APTES EtOH	3,2	2,7
ITO APTES Tol.	4,2	3,1
ITO APTES H₂O	2,4	2
ITO APTES Tol. seco	3,3	2,6
ITO APTES Octanol	2,9	2,4

Tabla 2. Rugosidad RMS y promedio de muestras ITO blanco e ITO en distintos solventes a 0,5%v/v.

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica potenciodinámica que consiste en variar linealmente el potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo. La técnica permite estudiar procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, intermediarios de reacción, etc.

Estos resultados muestran que el tolueno seco, tolueno y etanol presentan un ligero aumento en los valores absolutos de corriente de pico de los procesos de oxidación y reducción que presentan el mediador y su reductor conjugado en comparación con el ITO. Este fenómeno se debe a que el par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ exhibe una mejor reversibilidad en el electrodo modificado con las SAMs debido a las fuerzas de atracción electrostáticas entre el grupo amino protonado de la SAM (pKa superficial cercano a 6.7) y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$

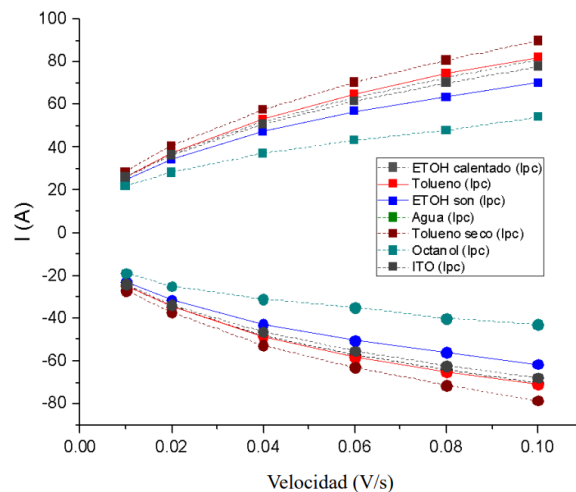


Figura 3. Representación lineal de la corriente máxima de oxidación y reducción a distintas velocidades para el APTES en distintos solventes.

A partir del análisis de resultados, se concluye que el protocolo óptimo es aquel que se prepara en etanol al 0,5% v/v y calentado a 60°C para la molécula de APTES. Sin embargo, cuando se emplea tolueno como solvente a pesar de tener buenos valores en energía superficial y por lo tanto indicar buenas propiedades de adhesión, los análisis obtenidos por AFM muestran una rugosidad que indica que la funcionalización no es homogénea, no siendo preferible como una opción para el posterior anclaje de moléculas.

Agradecimientos: Los proyectos FONDECYT iniciación N1190841 y VID (UI 003/2018). Fondecip EQM 190177 y FONDECIP (Proyecto EQM 140142). Al laboratorio de tribología y materiales 2D, a cargo del profesor Andreas Rosenkranz.

Referencias

- [1] Khan, M. Z. H., Nakanishi, T., Kuroiwa, S., Hoshi, Y., & Osaka, T., «Effect of surface roughness and surface modification of indium tin oxide electrode on its potential response to tryptophan,» *Electrochimica acta*, vol. 56, nº 24, pp. 8657- 8661, 2011.
- [2] Hou, C., Xu, Q., Peng, J., Ji, Z., & Hu, X., «(110)-Oriented ZIF-8 Thin Films on ITO with Controllable Thickness,» *ChemPhysChem*, vol. 14, nº 1, pp. 140-144, 2013.
- [3] Praig, V. G., Piret, G., Manesse, M., Castel, X., Boukherroub, R., & Szunerits, S., «Seedmediated electrochemical growth of gold nanostructures on indium tin oxide thin films,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, nº 27, pp. 7838-7844, 2008.
- [4] Rittich, J., Jung, S., Siekmann, J., & Wuttig, M., «Indium-Tin-Oxide (ITO) Work Function Tailoring by Covalently Bound Carboxylic Acid Self-Assembled Monolayers,» *physica status solidi (b)*, vol. 255, nº 8, 2018.
- [5] So MC, Jin S, Son HJ, Wiederrecht GP, Farha OK, Hupp JT. Layer-by-layer fabrication of oriented porous thin films based on porphyrin-containing metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc.* 2013 Oct 23;135(42):15698-701. doi: 10.1021/ja4078705. Epub 2013 Oct 15. PMID: 24127847.
- [6] Wu, S., «Calculation of interfacial tension in polymer systems,» *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 34, nº 1, pp. 19-30, 1971.
- [7] Wang, Q. J., & Chung, Y.-W., «Encyclopedia of Tribology,» Springer, Boston, MA, 2013.

EXPLORANDO LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS UNIDIMENSIONALES EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA

J. Gutiérrez*, W.F. Schroeder, I.A. Zucchi

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA),
Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico: jessicagg@fi.mdp.edu.ar

T11 Nanomateriales. C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un doctorado

La síntesis de nanoestructuras unidimensionales (1D) en matrices poliméricas se ha convertido en el foco de muchas investigaciones, ya que la presencia de estos dominios altamente anisotrópicos determina el comportamiento de transporte y las propiedades mecánicas de los polímeros nanoestructurados resultantes. En este trabajo, se sintetizaron in situ nanocristales de PEO 1D a partir del autoensamblado de poliestireno-*b*-óxido de polietileno (PS-*b*-PEO) en una matriz de poliestireno. Este conocimiento permitirá la síntesis de nanocristales 1D personalizados en una matriz termoplástica, a través de la selección precisa de las condiciones de síntesis y curado.

Los polímeros son ampliamente utilizados en envases y recubrimientos, en aplicaciones como la preservación de alimentos, bebidas, medicamentos y bienes de consumo en general. Tienen la ventaja de ser económicos y fáciles de procesar, pero su principal desventaja es su alta permeabilidad al agua y a los gases, lo que limita muchas de estas aplicaciones. Para solucionar este problema, la industria ha incorporado a los polímeros una barrera impermeable, como una capa metálica entre dos capas poliméricas. Sin embargo, esto dificulta la reciclabilidad del material. El estudio de morfologías novedosas inducidas por la cristalización del núcleo micelar que ofrece nuevas oportunidades para desarrollar materiales con propiedades de barrera mejoradas. Por ejemplo, la dispersión de nanocintas de alta relación de aspecto en matrices poliméricas puede proporcionar una mayor resistencia al calor, mayor conductividad eléctrica y menor permeabilidad en diversas aplicaciones. Las arcillas naturales, como la montmorillonita, se utilizan comúnmente como cargas inorgánicas para mejorar las propiedades de barrera de los polímeros, pero lograr una dispersión homogénea de las láminas de silicato en la matriz polimérica es un desafío [1].

En este trabajo se propone la fabricación de un material nanocompuesto. A través del autoensamblado de copolímeros de bloque para obtener estructuras de alta relación de aspecto, con longitud y espesor controlados en una polimerización en masa de la matriz termoplástica. Las nanocintas o plateletas, actuarían como obstáculos para la difusión de moléculas pequeñas, reduciendo así la permeabilidad del material. Esta estrategia abre nuevas posibilidades para el desarrollo de materiales nanoestructurados con propiedades de barrera mejoradas en comparación con las matrices poliméricas convencionales.

Se utilizó un copolímero en bloque, *PS-b-PEO* ($M_n=102,000$ - b - $34,000$ g/mol, $IP=1.18$, fuente del polímero), en el estudio. El estireno (St) se fotoactivó mediante la adición de un 2% de canforquinona y un 2% de etil-4-dimetilaminobenzoato. El copolímero *PS-b-PEO* se disolvió en masa en St (con el sistema de fotoiniciación) a una concentración del 10% en peso. La mezcla se homogeneizó a 40 CC durante 15 minutos, protegida de la luz. Posteriormente, se irradió durante 2 horas para inducir la separación de fases del bloque PEO (a una intensidad de 110 mW/cm²) en el rango de longitudes de onda de 410 a 530 nm. Después de la irradiación, se permitió la cristalización a 20 CC durante 0, 1, 5, 7 y 28 días. Una vez transcurrido este tiempo, se continuó la irradiación por 96 horas adicionales para completar la reacción de polimerización de la matriz.

En primer lugar, se estableció el tiempo de separación en fases del PEO y la micelización del copolímero en bloque (70 min) por experimentos de turbidez a temperatura ambiente. Además, se estudió la cinética de fotopolimerización de estireno (St) por Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). La polimerización se detuvo por vitrificación después de 4 días de irradiación, alcanzando una conversión del 85%. Posteriormente, se analizaron los materiales por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se calentó hasta el ablandamiento de la matriz de PS, seguido de un barrido de enfriamiento. En la Figura 1 (a), se muestran las curvas de enfriamiento de DSC de las muestras almacenadas a 20 CC durante diferentes tiempos, como se indica en cada curva. Se observa el desplazamiento de las exotermas, asociadas a la cristalización, hacia

temperaturas más altas; esto indica que dominios de tamaño nanométrico crecen con el tiempo de almacenamiento.

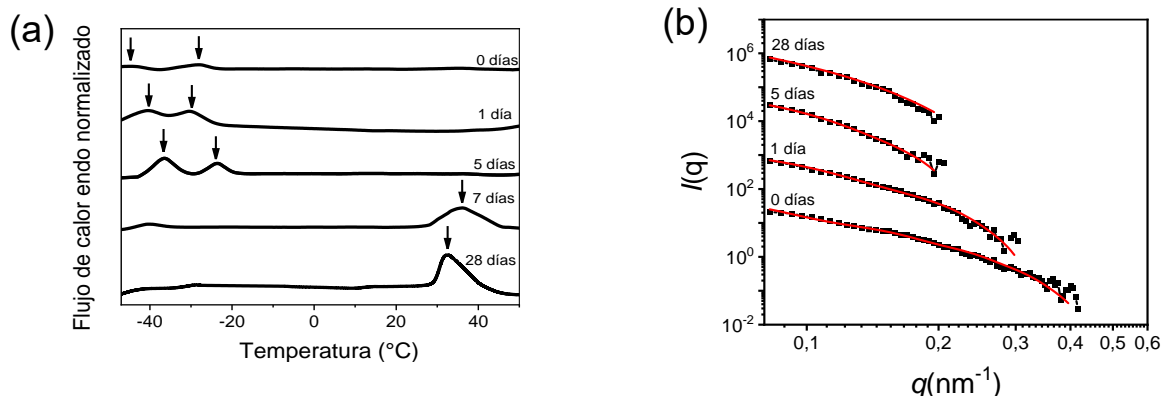


Figura 1: muestras fotocuradas con 10% p/p de H-BCP obtenidos después de 0, 1, 5, 7 y 28 días a temperatura ambiente (a) Curvas de enfriamiento de DSC a 10 °C/min, (b) Ajuste de los datos de SAXS. Las curvas se han desplazado verticalmente para mayor claridad. Las curvas rojas corresponden al ajuste.

A continuación, se estudió el efecto de tiempo de almacenamiento sobre la morfología de las nanoestructuras. A partir de ensayos de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS). La Figura 1(b), muestra los resultados de SAXS de la muestra fotocurada con 10% p/p de H-BCP, obtenidos bajo diferentes tiempos de tratamiento térmico. Las curvas SAXS se analizaron utilizando el paquete de software SASfit en la región de 0,08 a 0,4 nm⁻¹. El ajuste de las curvas correspondientes a 0, 1 y 5 días a 20 CC requirió asumir la presencia de una distribución monodispersa de objetos planares en forma de disco con un diámetro medio $D = 55,02$ nm. Aunque todos los espectros se ajustaron al mismo diámetro medio, el ajuste exigió un aumento del espesor de los discos (h) con el tiempo de tratamiento térmico: $h = 12,80$ nm (0 días); $h = 18,40$ nm (1 día); y $h = 26,05$ nm (5 días). La curva correspondiente a 28 días se modeló asumiendo la presencia de objetos planos muy largos (infinitos en dimensión lateral) con un $h = 23,20$ nm.

Para valores altos de q , la curva de dispersión está dominada por la distancia más pequeña característica del objeto, que en este caso corresponde al espesor de las nanoestructuras. Como puede apreciarse claramente en la Figura 1 (b), la caída en la intensidad de la dispersión, en la región de q alto, se desplaza hacia valores de q más bajos a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico. Esto, es consecuencia del progresivo aumento del espesor de las lamelas cristalinas. Kovacs y colaboradores, demostraron el cambio del espesor lamelar del PEO en bulk, debido a la reducción del número de pliegues por molécula, con el aumento del tiempo, a una temperatura de cristalización constante [2]. En el presente caso, el aumento del espesor sugiere que el PEO cristaliza en una configuración más extendida a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico, sin alterar la dimensión lateral.

Los resultados obtenidos sugieren que las cadenas de PEO adoptaron una configuración de cristales empaquetados en los primeros días. A continuación, durante los siguientes 5 días de tratamiento térmico, se produjo un engrosamiento lamelar del núcleo cristalino de PEO manteniendo constante la longitud micelar. El crecimiento del espesor lamelar despeja las cadenas de PS del borde lateral de los cristales. El despeje de la superficie lateral facilita el direccionamiento de los planos cristalinos y, por lo tanto, el acoplamiento extremo a extremo de dos micelas cristalinas diferentes. Así, el proceso de agregación micelar tiene lugar y, una vez iniciado, continúa al menos en la ventana temporal explorada (28 días). Por lo tanto, este estudio permitió entender el mecanismo del crecimiento de las estructuras 1D aumentando la versatilidad en futuras aplicaciones.

Agradecimientos: Se agradece el apoyo financiero a UNMdP, CONICET y ANPCyT.

Referencias

- [1] R. K Bharadwaj, Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites Macromolecules, 2001, 9189-9192.
- [2] A. J. Kovacs, A. Gonthier, y C. Straupe, Isothermal growth, thickening, and melting of poly (ethylene oxide) single crystals in the bulk, Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1975, pp. 283-325.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO, DIÓXIDO DE TITANIO Y PARTÍCULAS DE PLATA PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN SERS

M. I. Broens* ^(1,2), **D. M. Arciniegas Jaimes** ⁽¹⁾, **P. L. Márquez Mandiola** ⁽³⁾, **D. Alburquenque** ⁽⁴⁾, **J. Escrig** ^(4,5) y **N. Bajales Luna** ⁽⁶⁾

(1) Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físicoquímica, Córdoba, Argentina.

(2) CONICET, Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG), Córdoba, Argentina.

(3) Universidad Central de Chile, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Santiago, Chile.

(4) Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA), Santiago, Chile.

(5) Universidad de Santiago de Chile (USACH), Departamento de Física, Santiago, Chile.

(6) Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Matemática, Física, Astronomía y Computación, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): martin.broens@unc.edu.ar

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

En este estudio se sintetizaron compósitos de óxido de grafeno parcialmente reducido, TiO₂ y partículas de Ag con el objetivo de ser utilizados como plataformas SERS. Los compósitos se fabricaron depositando óxido de grafeno sobre sustratos metálicos, seguido de la incorporación de TiO₂ mediante deposición de capas atómicas. Posteriormente, se sintetizaron partículas de Ag a través de reducciones fotocatalíticas. La caracterización morfológica reveló una estructura uniforme en los compósitos, junto con una alta área superficial. Además, se observó la formación significativa de nanopartículas de Ag. Estas características presentan un gran potencial para la aplicación de los compósitos en SERS.

Desde sus orígenes hasta la actualidad, los materiales compósitos han sido y siguen siendo diseñados y preparados mediante la combinación de dos o más componentes que se integran en un sistema definido por las fases de cada uno de sus constituyentes. En general, bajo este concepto se busca la conjunción estratégica de las propiedades de cada uno de los componentes del compósito, teniendo lugar también la posibilidad de promover efectos sinérgicos y/o propiedades novedosas como resultado de esta combinación. Hoy en día, la preparación de materiales compósitos se encuentra extensamente impulsada para su implementación en diversas áreas, que abarcan desde la detección electroquímica y la catálisis, hasta sistemas biomédicos, dispositivos electrónicos y el sector industrial [1,2]. Entre ellas, el diseño y la preparación de compósitos para su aplicación en espectroscopia Raman incrementada por superficie (SERS) es de gran relevancia en la actualidad. En este sentido, el compósito se diseña con el propósito de ser aplicado como una plataforma SERS, con la cual se busca promover un incremento excepcional (de hasta varios órdenes de magnitud) de la respuesta espectroscópica Raman de moléculas de interés. Esto permite alcanzar límites de detección y cuantificación ultrasensibles, incluso a nivel de una sola molécula [3]. Para ello, es frecuente que el compósito exhiba un área superficial alta sobre la cual sea posible soportar una importante cantidad de nanomateriales plasmónicos, como lo son las nanopartículas de Ag (NPs-Ag) [3]. En general, estos componentes plasmónicos cumplen un papel fundamental en el mecanismo que impulsa el efecto SERS, por lo que su incorporación al material compósito resulta clave para su aplicación como plataforma SERS. En el presente trabajo se prepararon compósitos a partir de óxido de grafeno (GO) y la incorporación de TiO₂ y NPs-Ag para su potencial aplicación como plataformas SERS. El diseño de estos compósitos se basó en la obtención de películas multicapas de GO y su posterior recubrimiento con TiO₂ a los fines de lograr una estructura soporte de alta área superficial (dada por el material grafénico) y con propiedades fotocatalíticas (propias del TiO₂) que permitan promover la nucleación y el crecimiento de cristales de Ag en su superficie por medio de reacciones fotoquímicas.

Los compósitos se prepararon sobre sustratos cuadrados de 1 cm² de Al, recubiertos por *sputtering* con una delgada película de Au (~ 50 nm), en los que se depositó una microgota de una suspensión de GO. Posteriormente, estos sustratos fueron sometidos a un proceso de deposición de capas atómicas (ALD), mediante el cual se depositó TiO₂ a dos temperaturas distintas (150 y 250 CQ) y empleando también distintas cantidades de ciclos de ALD (de 250 a 1000 ciclos). Luego, sobre los compósitos se colocó una

microgota de una solución de AgNO_3 e inmediatamente, seguido de esto, los compósitos fueron sometidos a radiación UV para promover la reacción de fotorreducción de los cationes metálicos presentes en la solución.

Mediante la caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM), luego del proceso de ALD, se encontró que los compósitos exhiben una morfología uniforme y con un área superficial alta, esto último provisto fundamentalmente por el GO depositado, morfológicamente en forma de escamas, sobre el sustrato metálico (**Figura 1**). En adición a esto, para las condiciones empleadas, se observó que la morfología de los compósitos luego del proceso de ALD no resulta sensible al número de ciclos, así como tampoco a la temperatura de trabajo.

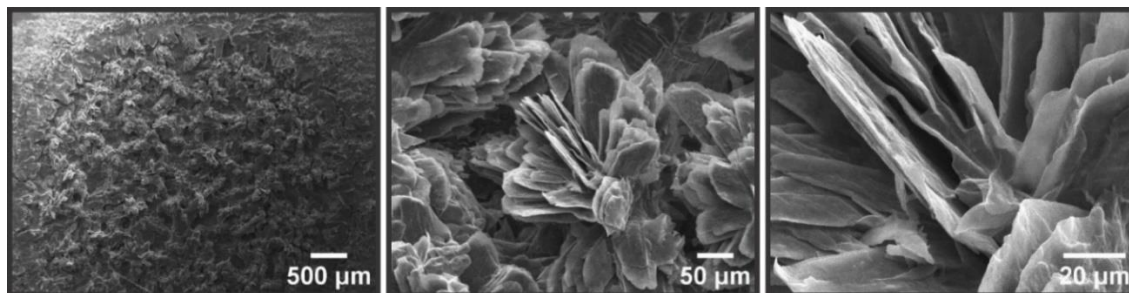


Figura 1: Imágenes SEM del compósito obtenido luego de 750 ciclos de ALD a 250 CC.

De la caracterización por espectroscopia Raman (**Figura 2**), la relación de bandas D/G del componente grafénico indican una reducción parcial de este, como resultado de las temperaturas de deposición, y la consecuente obtención de óxido de grafeno reducido (rGO). Adicionalmente, se encontró que los recubrimientos de TiO_2 presentan fase anatasa cuando son depositados a 250 CC mientras que a 150 CC son de naturaleza amorfa. Esta diferencia resulta más evidente conforme aumenta el número de ciclos de ALD, ya que la señal principal de la fase anatasa, próxima a 148 cm^{-1} , exhibe una mayor intensidad con esta variable.

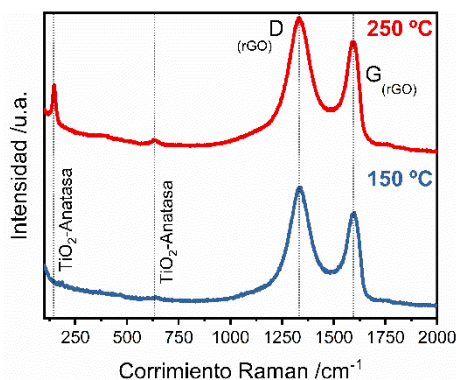


Figura 2: Espectros Raman de compósitos rGO/ TiO_2 preparados con 750 ciclos de ALD a 150 y 250 CC.

Por otra parte, de la caracterización por SEM de los compósitos luego de ser sometidos al proceso de fotorreducción, se encontró que estos presentan regiones constituidas por láminas recubiertas por una importante cantidad de partículas brillantes, atribuidas a NPs-Ag, y que presentan una distribución de tamaños en el intervalo de 40 a 70 nm (**Figura 3**).

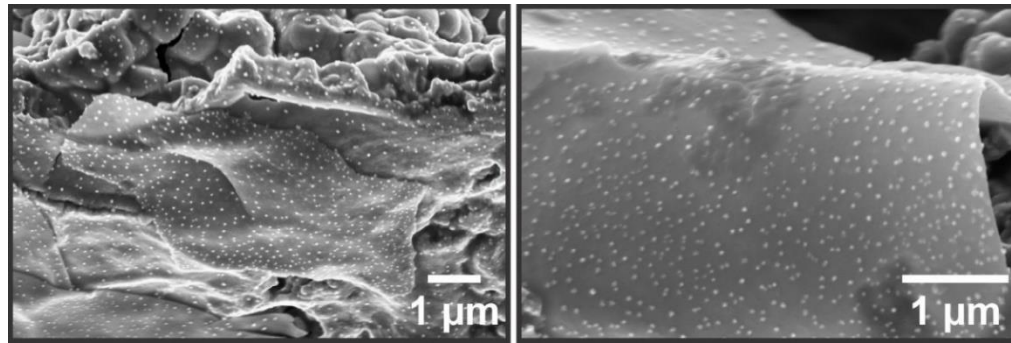


Figura 3: Imágenes SEM del compuesto rGO/TiO₂/NPs-Ag preparado por fotorreducción a partir del compuesto de la **Figura 1**.

Los compósitos preparados muestran características morfológicas con un potencial prometedor para su aplicación en SERS, lo cual será objeto de futuros estudios y análisis.

Agradecimientos: Los autores agradecen el financiamiento al SECyT-UNC Consolidar, FONCYT PICT2019, CONICET 2545, Fondecyt 1200302, Dicyt-Usach 042331SD y Financiamiento Basal para Centros Científicos y Tecnológicos AFB220001; al Prof. Dinesh por la provisión de GO y LAMARX por los recursos instrumentales facilitados, y al Comité Organizador JIM 2023.

Referencias

- [1] E. Omanović, A. Badnjević, A. Kazlagić, M. Hajlovac, Nanocomposites: a brief review, *Health and Technology* 10, 2020, 51-59. (Paper).
- [2] D.D.L. Chung, Composite materials for electrochemical applications, en: *Composite Materials 2003*, Springer. (Capítulo de libro).
- [3] H. K. Lee, Y. H. Lee, C. S. L. Koh, G. C. Phan-Quang, X. Han, C. L. Lay, H. Y. F. Sim, Y. C. Kao, Q. An, X. Y. Ling, Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials, *Chemical Society Reviews* 2019,48, 731-756. (Paper).

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LA HETEROESTRUCTURA VAN DER WAALS TRI-YODURO DE BISMUTO - GRAFENO

C. Maidana^{*(1)}, L. Fornaro⁽¹⁾, H. Bentos Pereira⁽¹⁾, A. Olivera⁽¹⁾ y A. Noguera⁽¹⁾

(1) Grupo de Desarrollo de Materiales y Estudios Ambientales, Departamento de Desarrollo Tecnológico, CURE, Universidad de la República, Rocha, Uruguay.

*Correo Electrónico (autor de contacto): cami.mdls@gmail.com

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

La heteroestructura 2D Bil₃ – grafeno fue obtenida por deposición física de vapor (PVD) a partir de un sistema diseñado especialmente para alcanzar las condiciones experimentales requeridas para este trabajo. Las deposiciones se realizaron sobre sustratos y grillas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), ambos recubiertos con grafeno, y fueron caracterizados por Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. Los resultados obtenidos confirman la presencia de superestructuras cristalina de hasta 7 nm que cubren gran parte del sustrato, aunque no uniformemente. El ancho de energía prohibida medido por reflectancia difusa dio 1.6 eV, dentro de las previsiones teóricas.

En los últimos años se han estudiado una gran variedad de materiales 2D, compuestos por una o más capas del mismo elemento, el mismo compuesto o más de un compuesto, estos materiales confieren diversas propiedades, dentro de este tipo de materiales, el tri-yoduro de bismuto (BiI₃) y el grafeno han sido reportados, tanto en forma teórica como experimental, por sus propiedades aplicadas a detección de radiación. En lo que a esto respecta, el BiI₃ presenta valores adecuados de las propiedades necesarias para el crecimiento de films por deposición física de vapor, no presenta cambios polimórficos entre su punto de fusión y a temperatura ambiente, lo que simplifica el proceso de sublimación [1]. Es un semiconductor compuesto, perteneciente al grupo de los llamados “haluros de metales pesados”, que son conocidos por sus interesantes propiedades y aplicaciones, principalmente en el campo de la imagenología de radiaciones [2] y en los últimos años ha sido de interés por sus posibles aplicaciones como detector de luz y celdas solares.

Este trabajo busca estudiar las superestructuras de Van der Waals Bil₃ – grafeno con el fin de conocer posibles aplicaciones en lo referido al desarrollo de materiales 2D.

La heteroestructura 2D Bil₃ – grafeno se obtuvo por deposición física de vapor (PVD) en un sistema diseñado especialmente para alcanzar las condiciones experimentales requeridas para el abordaje de este trabajo, permitiendo el control estricto de algunas variables experimentales como los son: la temperatura de fuente y sustrato, el tiempo de deposición, la distancia fuente-sustrato, donde las condiciones de presión alcanzadas son del orden de 1x10⁻⁷/1x10⁻⁸ mBar (Tabla 1). El BiI₃ utilizado (Aldrich, 99,9% de pureza), fue depositado sobre sustratos de grafeno, para poder realizar caracterizaciones posteriores por Difracción de Rayos X (XRD), utilizando las técnicas Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) y Reflectometría de Rayos X (XRR), también fue depositado sobre grillas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), algunas recubiertas con monocapa de grafeno y otras con tres a cinco capas de grafeno, para su posterior caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM), donde se utilizará la Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y Fast Fourier Transforms (FFTs).

Masa BiI ₃ (mg)	Temperatura de fuente (C°)	Temperatura de sustrato (C°)	Presión (mBar)	Tiempo de deposición (s)	Distancia fuente-sustrato (mm)
400 - 600	265 ± 1	40 ± 1	1x10 ⁻⁶ /1x10 ⁻⁷	30 - 120	20,0 ± 0,5

Tabla 1: Condiciones experimentales utilizadas.

Los resultados obtenidos hasta el momento muestran que las capas obtenidas de BiI₃ sobre el grafeno por el método PVD exhibieron una rotación entre ellas, resultando en un efecto Moiré que indica la presencia de superestructuras Van der Waals entre el BiI₃ y grafeno. Por otro lado, si bien se logró cubrir gran parte de la superficie del sustrato, esto no se logró de manera uniforme. En referencia a las caracterizaciones

realizadas sobre el material obtenido, mediante HR-TEM se confirma la composición de la capa obtenida como BiI_3 por EDS, además, FFTs indican que la orientación de las capas siempre fue en el eje c perpendicular al sustrato, en su fase romboédrica R-3. En las figuras 1 y 2 se muestran imágenes que refieren a la caracterización por HR-TEM. Con respecto a las caracterizaciones por XRD, mediante GIXRD también se confirma la composición del material de acuerdo a lo caracterizado por EDS, la lámina obtenida corresponde a la fase romboédrica del tri-yoduro de bismuto y la orientación con el eje c perpendicular al sustrato por la coincidencia de la posición y la intensidad de los picos de difracción con la ficha de la base de datos disponible. De acuerdo a XRR, la densidad del material obtenido fue de $6,0\text{g/cm}^3$, una rugosidad de $6,0\text{nm}$ y un espesor de $34,6\text{nm}$.

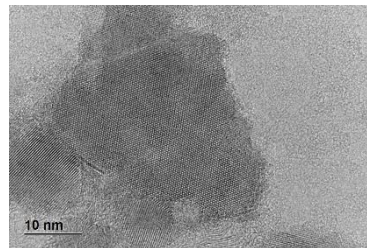


Figura 9: Imagen HR-TEM BiI_3 – Grafeno.

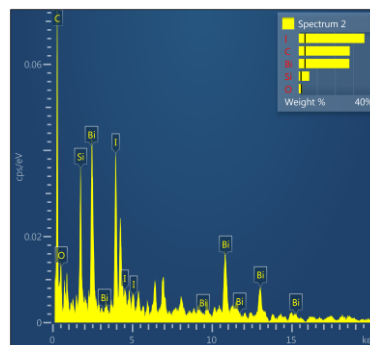


Figura 10: Espectro de dispersión de energía en una muestra representativa, mostrando composición de partículas.

A futuro se propone seguir avanzando y mejorando las condiciones de crecimiento de este material, realizar diversas caracterizaciones y ensayos de simulación solar para evaluar las posibles aplicaciones fotovoltaicas del material.

Referencias:

- [1] Kim, J. K. and Blairs, J., Sublimation Study of BiI_3 . *Thermodynamics* 1990, 22, pp 803-814. (Libro).
- [2] Fornaro, L., State of the art of the heavy metal iodides as photoconductors for digital imaging. *Journal of Crystal Growth*, 2013, v.: 371, pp 155-162. (Paper).

FITOTOXICIDAD DE NANOPARTÍCULAS CUNI EN SEMILLAS DE LACTUCA SATIVA (LECHUGA) Y LENS CULINARI (LENTEJA)

C. Fernandez^{(1)*}, A. Marchisio⁽¹⁾, O. Zamora⁽¹⁾, Y. Illanez⁽¹⁾, E. Reyero⁽¹⁾, M. Esquivel^(3,4) y M. Cangiano^(1,5)

(1) Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Ruta 55 Ext. Norte, Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

(2) Centro Atómico Bariloche (CNEA - CONICET), Avenida Bustillo km 9,5, Bariloche, Rio Negro, Argentina.

(3) UNCo-Bariloche, Quintral 1250, Bariloche, Rio Negro, Argentina.

(4) Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI)-CONICET. FICA-UNSL, Ruta 55 Ext. Norte, Villa Mercedes, San Luis Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): cfernandez@email.unsl.edu.ar

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C2 Trabajos de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

Las nanopartículas CuNi (NPs CuNi) son atractivas por sus propiedades, recientemente se ha comprobado su capacidad antimicrobiana frente a un amplio espectro de microorganismos. Para el uso en sistemas biológicos deben ser seguras y no ser tóxicas, por ese motivo en este trabajo el objetivo fue evaluar la fitotoxicidad de NPs CuNi mediante bioensayos en *Lactuca sativa* (lechuga) y *Lens culinaris* (lenteja). Las NPs CuNi ensayadas en condiciones de laboratorio tienen comportamientos muy diferentes en cada especie y según sea el órgano de la plántula afectado.

La creciente población mundial demanda alimentos y otros insumos representan un actual desafío para los investigadores agrícolas en el siglo XXI volcados a innovar y generar tecnología para producir la cantidad y calidad de comida suficiente para alimentar a la creciente población mundial, pero sin degradar la salud del suelo y de los agroecosistemas [1]. La producción agrícola se ve condicionada en ese contexto por una gran cantidad de plagas de insectos, enfermedades y malezas. El uso excesivo por parte de los agricultores de agroquímicos sintéticos ha provocado el deterioro de la salud del suelo, la degradación de agroecosistemas y la contaminación del ambiente. Por otro lado, han surgido en los últimos años diferentes cepas multirresistentes a los fármacos convencionales constituyendo un problema sanitario importante. Actualmente incluso se ha acuñado el término "superbacterias", ya que son resistentes a casi todos los antibióticos conocidos. Por lo tanto, existe la urgente necesidad de cambiar la forma en la que usamos los agroquímicos tradicionales por otros que sean más amigables con el medio ambiente y sobre todo con menos posibilidad de generar resistencias.

La tendencia hacia una agricultura sustentable o ecológica de menor impacto ambiental es indiscutible y la nanotecnología (NT) surge como un avance tecnológico-científico que puede transformar sectores de la agricultura proporcionando herramientas novedosas para el control de plagas y enfermedades para la generación de nuevos agroinsumos que incrementen la producción de alimentos y que ayuden a reducir el impacto ambiental de los agroinsumos sintéticos tradicionales. Además, muchos de los enfoques más prometedores involucran metales, ya sea en forma de iones libres o nanopartículas (NPs) como agentes antimicrobianos [2]. En este trabajo se propone el estudio de la fitotoxicidad de una nanoaleación CuNi, la cual ya ha sido evaluada en su capacidad antimicrobiana obteniendo muy buenos perfiles de inhibición frente a un espectro de bacterias y hongos patógenos conservando otras propiedades atractivas como lo son la resistencia a la corrosión, buena ductilidad y conductividad térmica, entre otras [3]. Las plantas deben incluirse para desarrollar un perfil de toxicidad integral para las NPs [4], el esquema utilizado para evaluar la fitotoxicidad se muestra en la Figura 1, fueron utilizadas dos especies vegetales *Lactuca Sativa* (lechuga) y *Lens culinaris* (lenteja). Ambas especies son generalmente utilizadas en bioensayos por ser fáciles de conseguir, está estandarizado su cultivo para medir el poder germinativo y el crecimiento de sus órganos puede observarse tras 5 días en ambos casos (tienen crecimiento rápido en relación a otras especies).

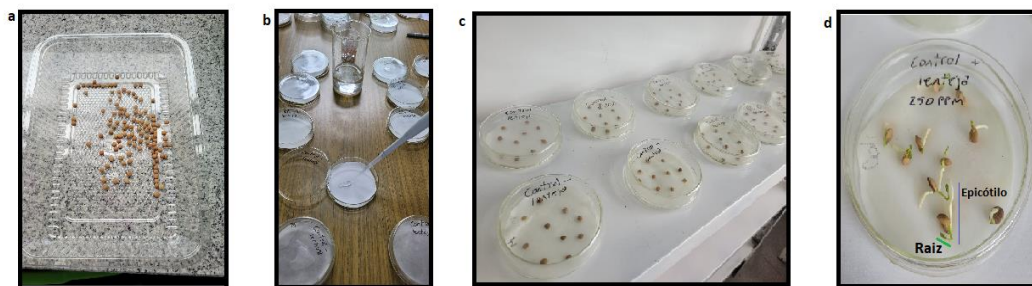


Figura 1: Esquema para la evaluación de fitotoxicidad: a) selección de semillas, b) inoculación de los volúmenes de NPs CuNi y controles sobre papel de filtro, c) Incubación de semillas en cámara de cultivo, d) medición de la elongación de raíz y epicótilo.

10 semillas de cada especie, *Lactuca sativa* (lechuga) y *Lens culinaris* (Lenteja) de tamaño homogéneo fueron seleccionadas y mantenidas en un lugar seco en la oscuridad y a temperatura controlada hasta su uso. Las semillas fueron colocadas sobre placa de Petri de 100 mm x 15 mm que contenía un papel de filtro sobre la base y a continuación se añadieron 4 mL con micropipeta de los siguientes tratamientos: I) Fue preparado una suspensión de nanopartículas de 10 mg/L agregando y agitando el polvo de NPs CuNi directamente en agua desionizada (agua DI). Estas NPs fueron sintetizadas por los mismos autores mediante el método citrato gel y caracterizadas microestructuralmente. II) agua DI fue utilizada como control negativo III) como control positivo fue utilizado un tóxico de referencia: dicromato de potasio en 225 ppm ($K_2Cr_2O_7$). Las placas se cubrieron y se colocaron en una incubadora a 24 CC. Después de 5 días fue evaluada la germinación y se midió la elongación de la raíz e hipocótilo en cada unidad. Cada tratamiento se realizó con tres repeticiones para los controles negativos y positivos y 6 repeticiones para los tratamientos con NPs.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1 y en la Figura 2, de manera general las NPs no inhiben la germinación de las semillas ya que no se vió afectada en ninguno de los tratamientos aplicados (100% de germinación obtenida en todos los ensayos). En el caso de raíces de lenteja el crecimiento se ve considerablemente inhibido por la presencia de NPs en relación al control negativo, incluso frente al positivo. El crecimiento del hipocótilo en lenteja en presencia de NPs se ve inhibido con respecto al control negativo, pero en valores bastante similares en relación al control positivo. En el caso de raíces de lechuga el crecimiento en presencia de NPs es similar al control negativo. Para el caso del crecimiento de hipocótilos de lechuga en presencia de NPs se observa un crecimiento notablemente superior en relación a los controles. Para futuros ensayos en lechuga debería ajustarse las concentraciones del control positivo ya que en este ensayo el $K_2Cr_2O_7$ no tuvo el resultado esperado.

	Medias largo en raíz	Medias largo en hipocótilos
Control - Lenteja	16.16	12.56
Control + Lenteja	10.40	6.83
Lenteja	1.30	5.82
Control - Lechuga	20.3	13.5
Control + Lechuga	25.36	15.6
Lechuga	20.36	18.71

Tabla 1. Efecto en la elongación de raíz e hipocótilo de diferentes tratamientos tras 5 días de incubación.

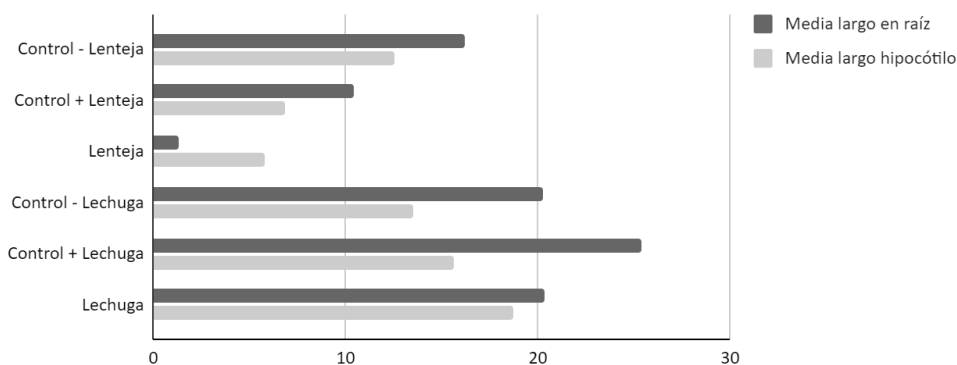


Figura 1: Efecto en la elongación de raíz e hipocótilo de diferentes tratamientos tras 5 días de incubación.

Estos resultados son preliminares y deberían complementarse evaluando el efecto comparado de otras NPs de composiciones variables podemos decir que las sustancias ensayadas en condiciones de laboratorio tienen comportamientos muy diferentes en cada especie y según sea el órgano de la plántula afectado. En algunos casos como en lenteja las NPs inhiben el crecimiento respecto al control y en lechuga los efectos no difieren al control e incluso como en hipocótilos contribuyen al crecimiento. Estos resultados confirman la necesidad de profundizar ensayos de la bioactividad de nanopartículas en especies vegetales.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la UNSL y al CONICET por el soporte financiero brindado.

Referencias

- [1] Hambre, alta tecnología y desigualdad social: Un desafío a inicios del siglo XXI. Revista iberoamericana de ciencia tecnología y sociedad, 5(14), 2010, 177-201. (Informe)
- [2] A. Frei, A.D. Verderosa, A. G. Elliott, et al, Metals to combat antimicrobial resistance, Nat Rev Chem 7, 2023, 202–224 (Paper)
- [3] C.A. Fernandez, Y. A. Illanez, G. Fernandez, M.R. Esquivel, M. A. Cangiano, Antimicrobial Activity Against Escherichia Coli Of Cu-Ni Nanoalloy And Combination Of Ag Nanoparticles, Obtained By Different Method, Journal of Pharmacy and Pharmacology 9 (2021) 420-427 (Paper)
- [4] D. Lin, B. Xing, Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth, Environmental Pollution, Volume 150, Issue 2, 2007, 243-250 (Paper)

PREPARACIÓN DE UN SÓLIDO MESOPOROSO RENOVABLE PARA SU APLICACIÓN COMO BIOCATALIZADOR EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE VINILO CON ALCOHOL ISOAMÍLICO



G. Carrillo*⁽¹⁾, **E. G. Vaschetto**⁽¹⁾, **G.O. Ferrero**⁽¹⁾, **G.A. Eimer**⁽¹⁾

(1) Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): germancarrillo20@gmail.com

Tópico: T11 Nanomateriales **Categoría:** C3 Trabajos de investigación y desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado)

Los materiales mesoporosos poseen excelentes propiedades texturales y altas áreas específicas, lo que permite diversas aplicaciones en reacciones de interés en química fina. Se sintetizó una sílica mesoporosa a partir de un moldeante renovable, en reemplazo de los convencionalmente empleados. La sílica mostró mesoporosidad evidenciada por isotermas de adsorción/desorción de N₂. En esta se inmovilizó la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* convirtiéndola en un biocatalizador. El sólido presentó actividad a las 2 y 24 h en la transesterificación del acetato de vinilo con alcohol isoamílico a 38 CC A través de una curva de calibración se cuantificó el producto de interés.

Las sílicas porosas son extensamente empleadas y poseen numerosas aplicaciones industriales, donde su uso como soporte para diseñar catalizadores heterogéneos es destacado. Para ello se requiere que las sílices presenten alta áreas superficiales y mesoporosidad lo cual se logra con el uso de los ya conocidos agentes plantillas o surfactantes convencionales [1]. En la búsqueda de surfactantes alternativos y renovables, derivados de la biomasa, se contempla el uso de agentes moldeantes más económicos y de disponibilidad comercial, específicamente el Monoestearato de Glicerilo (MEG). Los materiales así obtenidos son factibles de ser modificados con especies biológicas, como las lipasas, quienes tienen actividad específica en reacciones de esterificación y transesterificación para la obtención de productos de química fina [2]. De esta manera, se espera que la inmovilización de especies biológicamente activas sobre materiales mesoporosos combine la selectividad de las reacciones enzimáticas con las propiedades químicas y mecánicas del soporte [3]. En la búsqueda de diseñar biocatalizadores y evaluarlos en reacciones de interés para la obtención de aromatizantes y saborizantes, bajo condiciones operativas eco-compatibles y menos exigentes que las tradicionales, se plantea la inmovilización de la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* sobre un soporte silíceo mesoporoso sintetizado a partir de un porógeno renovable (MEG), para obtener un catalizador enzimático con actividad específica en la transesterificación del acetato de vinilo con alcohol isoamílico para la obtención de acetato de isoamilo, el cual se puede identificar y cuantificar por medio de cromatografía gaseosa.

Se sintetizó una sílice mesoporosa por medio del método sol-gel. El porógeno MEG fue disuelto en etanol a una temperatura de 60 CC bajo agitación magnética. Luego se adicionó lentamente la solución que contenía el precursor de silicio (tetraetoxisilano, TEOS) disuelto en una solución de HCl (2M), paso seguido se agregó fluoruro de sodio (NaF) como iniciador de la condensación de la sílice. El sistema se dejó en agitación hasta la formación de un gel. Finalmente, se sometió a tratamiento hidrotérmico a 85 CC por tres días. El material fue filtrado, secado y calcinado en flujo de aire a 550 CC A este sólido se lo denominó M-MEG. Posteriormente se llevó a cabo la inmovilización enzimática: se preparó una solución de la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* (L_{PF}) (5mg/ml) en buffer fosfato 25 mM de pH=7,5. Seguidamente se suspendió una cantidad conocida de matriz M-MEG en la solución. El sistema se mantuvo en agitación por rotación a temperatura ambiente por 24 h. Transcurrido ese tiempo, se centrifugó, se eliminó el sobrenadante y se realizaron lavados con el buffer mencionado. Se dejó secando el nuevo material a temperatura ambiente durante un día, identificándose como M-MEG/PF.

La matriz fue caracterizada por técnicas instrumentales. Para describir la estructura mesoporosa se utilizaron isotermas de adsorción/desorción de N₂; con el análisis de las isotermas se pudo calcular la distribución de tamaño de poros y el volumen de poros; el área superficial fue obtenida por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las distribuciones del tamaño de poro se determinaron mediante el

método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La inmovilización enzimática en el soporte mesoporoso fue verificada por medio de Espectroscopía por Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF).

La isoterma de adsorción/desorción de N₂ de la matriz soporte describió una estructura mesoporosa típica, que pudo ser clasificada como tipo IV, según IUPAC. La curva de histéresis exhibió un punto de inflexión característico de condensación capilar dentro de los mesoporos, analizado a través de la rama de adsorción. [4, 5]. El ciclo de histéresis pudo ser identificado como un H4, según la IUPAC [6]. Por el método BJH se determinó un diámetro de poro de 8,4 nm, típico de estos materiales, observándose una distribución de tamaño de poros estrecha. El valor del área específica BET para la muestra M-MEG fue de 386,71 m²/g con un volumen de poros alrededor de 1,04 cm³/g. La Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier es una técnica frecuentemente utilizada para estudiar la subestructura de péptidos y proteínas que puede utilizarse para identificar la presencia de las proteínas en los soportes [7]. Tanto en la enzima libre como en el biocatalizador fueron observadas las señales a 1645 cm⁻¹ y 1542 cm⁻¹, características de los enlaces amida I y amida II, respectivamente. Dichas señales no fueron observadas en la matriz pura, lo que evidenció una adecuada inmovilización de la enzima en el soporte (figura no mostrada).

El biocatalizador obtenido fue evaluado catalíticamente en la transesterificación de acetato de vinilo con alcohol isoamílico a 38CC, para la obtención de acetato de isoamilo, un saborizante y aromatizante empleado en la industria química. El seguimiento de la reacción se realizó a través de cromatografía gaseosa, empleando un equipo Perkin Elmer Clarus 500 con detector de ionización de llama (FID) y una columna ZB-1. Se confeccionó una curva de calibración para lograr cuantificar el producto. Como la reacción ocurre con una estequiometría 1:1, se seleccionó como reactivo limitante el acetato de vinilo en una relación 1:1,5 con el alcohol isoamílico. Se desarrolló un método cromatográfico para la separación de los patrones, logrando identificar los picos correspondientes y una adecuada separación de estos con una alta resolución. Posteriormente se realizaron cálculos simulando distintas conversiones y se procedió a preparar las soluciones con los patrones puros. Las conversiones simuladas fueron del 12,5%, 50% y 80%. Con los datos obtenidos de las soluciones de referencia inyectadas por triplicado, se pudo confeccionar una curva de calibración donde se representó el porcentaje de área vs. la conversión correspondiente a acetato de isoamilo. Como se observa en la Figura 1, se ajustó la curva con un buen coeficiente de correlación R=0,9999.

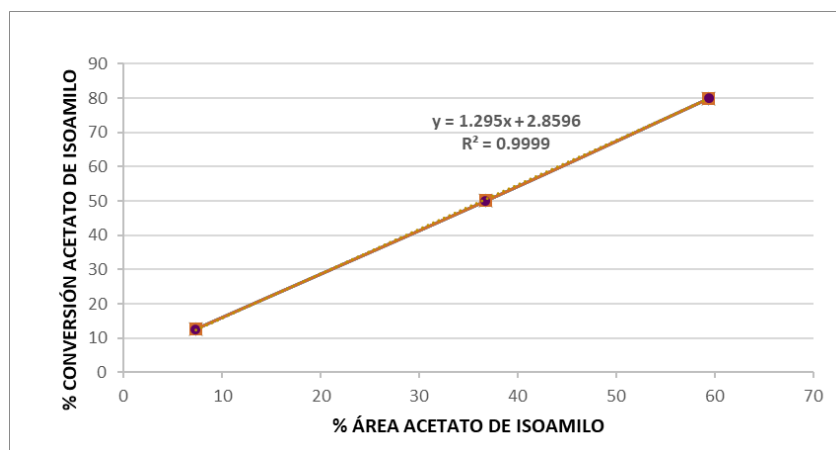


Figura 1: Curva de calibración para el acetato de isoamilo.

Por otro lado, el sistema de reacción consistió en viales donde se preparó una solución de acetato de vinilo y alcohol isoamílico en una relación molar 1:1,5. Luego de la homogenización se añadió el biocatalizador. Se sellaron los viales y se dejaron incubando en un agitador orbital a 200 oscilaciones/min a 38 CC. Además, se realizó una reacción de control con el soporte mesoporoso M-MEG. Se tomaron muestras a los tiempos 0, 2 y 24 h, las cuales fueron centrifugadas y posteriormente inyectadas en el cromatógrafo. Los resultados de los cromatogramas expresados en % Área de acetato de isoamilo en la mezcla, fueron expresados en conversión a producto utilizando la curva de calibración construida previamente. El soporte no presentó actividad a las 2h ni a las 24h, mientras que con el biocatalizador tuvo una actividad del 11,7 % a las 2h y de 28% a las 24 h.

Como conclusiones, se logró llevar a cabo la síntesis de un material silíceo mesoporoso, a partir del empleo de un agente plantilla renovable y sustentable. La estructura mesoporosa pudo ser corroborada por medio de isotermas de adsorción/desorción de N₂, el análisis permitió describir las características texturales más influyente para su aplicación en catálisis heterogénea. Con ello se pudo diseñar un biocatalizador por medio de la inmovilización enzimática de la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* en el soporte. Este material híbrido pudo ser evaluado catalíticamente en la reacción transesterificación del acetato de vinilo con alcohol isoamílico en condiciones suaves y eco-amigables mostrando actividad, lo que indicaría el anclaje de la enzima al material. El comportamiento de la reacción fue monitoreado por medio de cromatografía gaseosa y se optimizaron los parámetros de operación logrando identificar todos los compuestos con una buena resolución y separación de picos. El cálculo de conversión de reactivo limitante se realizó a través de una curva de calibración.

Referencias

- [1] A. Salis., M.S. Bhattacharyya, M. Monduzzi, V. Solinas, Role of the support surface on the loading and the activity of *Pseudomonas fluorescens* lipase used for Biodiesel synthesis, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 2009, 262–269.
- [2] J. Peña, E. Cardona, L. Rios, Síntesis de óxidos de silicio de altas área superficial y porosidad empleando el método sol-gel en presencia de glicerol y monoestearato de glicerilo como estructurantes, *DYNA*, 2008, 207–216.
- [3] G. O. Ferrero, H. J. Rojas, C. E. Argaraña, G. A. Eimer, Towards sustainable biofuel production: Design of a new biocatalyst to biodiesel synthesis from waste oil and commercial ethanol, *J. Clean*, 2016, 495–503.
- [4] M. Popova, H. Lazarova, A. Szegedi M. Mihalyi, M. Rangus, B. Likozar, V. Dasireddy, Renewable glycerol esterification over sulfonic-modified mesoporous silicas, *J. Serbian Chem. Soc.*, 2018, 39–50.
- [5] E. G. Vaschetto, G.O. Ferrero, G. Carrillo, J. Pérez-Pariente, G.A Eimer. Actas de VIII Congreso Internacional y XVII Congreso Mexicano de Catálisis. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México, 2021.
- [6] M. Thommes, Katsumi Kaneko, A. Neimark, J. P. Olivier; F.R. Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W Sing, *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87-88.
- [7] G.O. Ferrero, E. M. Sánchez Faba, G. A. Eimer; *Biotechnol Biofuels*, 2021, 1–11.



SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS CON PROPIEDADES PLASMÓNICAS Y MAGNÉTICAS CON POTENCIALES APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS

R. González*⁽¹⁾, **T. Benzaquén**⁽²⁾, **E. Encina**⁽¹⁾

(1) Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Fisicoquímica, Córdoba, Argentina.

(2) Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico: rogonzalez.ochea@unc.edu.ar

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Las nanoestructuras híbridas (NHs) compuestas por metales plasmónicos y materiales semiconductores exhiben actividad fotocatalítica. El uso de magnetita (Fe_3O_4) como material semiconductor, es relevante debido a que posee un comportamiento ferromagnético, lo que permite extraer el material focalizador mediante un imán externo. Generalmente, las síntesis de NHs compuestas por oro y magnetita ($\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$) se realizan mediante la descomposición térmica de precursores de hierro en solventes orgánicos. En este estudio, se implementó una metodología para preparar NHs compuestas por nanopartículas de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ en medio acuoso. Se estudió el efecto de un parámetro de síntesis en la morfología, fase y propiedades ópticas de las NHs sintetizadas.

Las nanoestructuras híbridas (NHs) compuestas por metales plasmónicos, típicamente oro (Au) y plata (Ag), y materiales con propiedades semiconductoras, que exhiben actividad fotocatalítica, son empleadas, por ejemplo, para la fotodegradación de sustancias contaminantes. El empleo de la fase magnetita (Fe_3O_4) como material semiconductor tiene relevancia debido a su comportamiento ferromagnético permitiendo la extracción del material focalizador del sistema de reacción mediante un imán externo [1]. En general, los métodos reportados para la síntesis de NHs $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ siguen el método de la descomposición térmica de precursores de hierro, tales como el pentacarbonilo de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), en solventes orgánicos [2]. El desarrollo de métodos de síntesis de NHs en medio acuoso es beneficioso porque le confiere mayor sostenibilidad ambiental a dicho proceso. En este trabajo se implementó una metodología para preparar, en medio acuoso, NHs compuestas por nanopartículas (NPs) de Au y Fe_3O_4 . Las NHs se sintetizaron mediante la oxidación parcial de sulfato ferroso (FeSO_4) en presencia de NPs de Au, sintetizadas previamente por el método de Turkevich [3]. Como agente oxidante se utilizó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en cantidades estequiométricas adecuadas. Brevemente, a una solución de FeSO_4 libre de O_2 y a temperatura ambiente, se le añade secuencialmente determinados volúmenes de, una solución de NaOH, NPs de Au dispersadas en agua y por último H_2O_2 . Una vez agregados todos los reactivos, la temperatura se eleva a 80 °C y se mantiene a ese valor durante una hora. Se analizaron los efectos del valor del parámetro $R = \frac{[\text{NaOH}]}{[\text{FeSO}_4]}$ y de la concentración de $[\text{Fe}^{2+}]$ en la fase, morfología y propiedades ópticas de las NHs formadas. Las caracterizaciones se efectuaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía UV-Vis.

En la Figura 1, (panel izquierdo), se presenta el espectro de extinción de las NPs Au sintetizadas por el método Turkevich descriptas por la curva negra junto con el espectro de extinción de las NHs descriptas por la curva roja. El corrimiento observado en la posición espectral de la resonancia plasmónica de las NPs de Au aisladas, desde 535 nm hacia mayores longitudes de onda (572-605 nm) cuando éstas forman parte de las NHs, se atribuye al incremento del entorno dieléctrico de las NPs de Au como consecuencia de la formación de óxido de hierro, Fe_3O_4 , en su entorno local. Los altos valores de extinción para longitudes de onda mayores a 600 nm y para $R=1,3$, sugiere un alto grado de agregación de las NPs de Au. Las posiciones de los picos observados en los respectivos patrones de DRX (panel central) son asignadas a las reflexiones de los planos de Au y de la fase del óxido de hierro Fe_3O_4 , indicando que la metodología implementada conduce a la formación mayoritaria de NHs $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$. Las micrografías TEM muestran la presencia de Fe_3O_4 en la superficie de las NPs de Au, posiblemente formada por un mecanismo de nucleación heterogénea, lo cual es consistente con el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de la resonancia plasmónica de las NPs de Au. Asimismo, se observa una cantidad significativa de NPs de Fe_3O_4 que no

presentan contacto directo con las NPs de Au y que posiblemente se forman por un mecanismo de nucleación homogénea.

En este trabajo se implementó una estrategia de síntesis que permite obtener, en medio acuoso, NHs compuestas mayoritariamente por Au y Fe₃O₄ con propiedades plasmónicas y magnéticas. Se encontró que el valor del parámetro R no afecta sustancialmente la fase del óxido de hierro formado, pero sí tiene influencia en el espectro de extinción de las NHs formadas. Las NHs obtenidas por este método presentan potenciales usos como fotocalizadores heterogéneos.

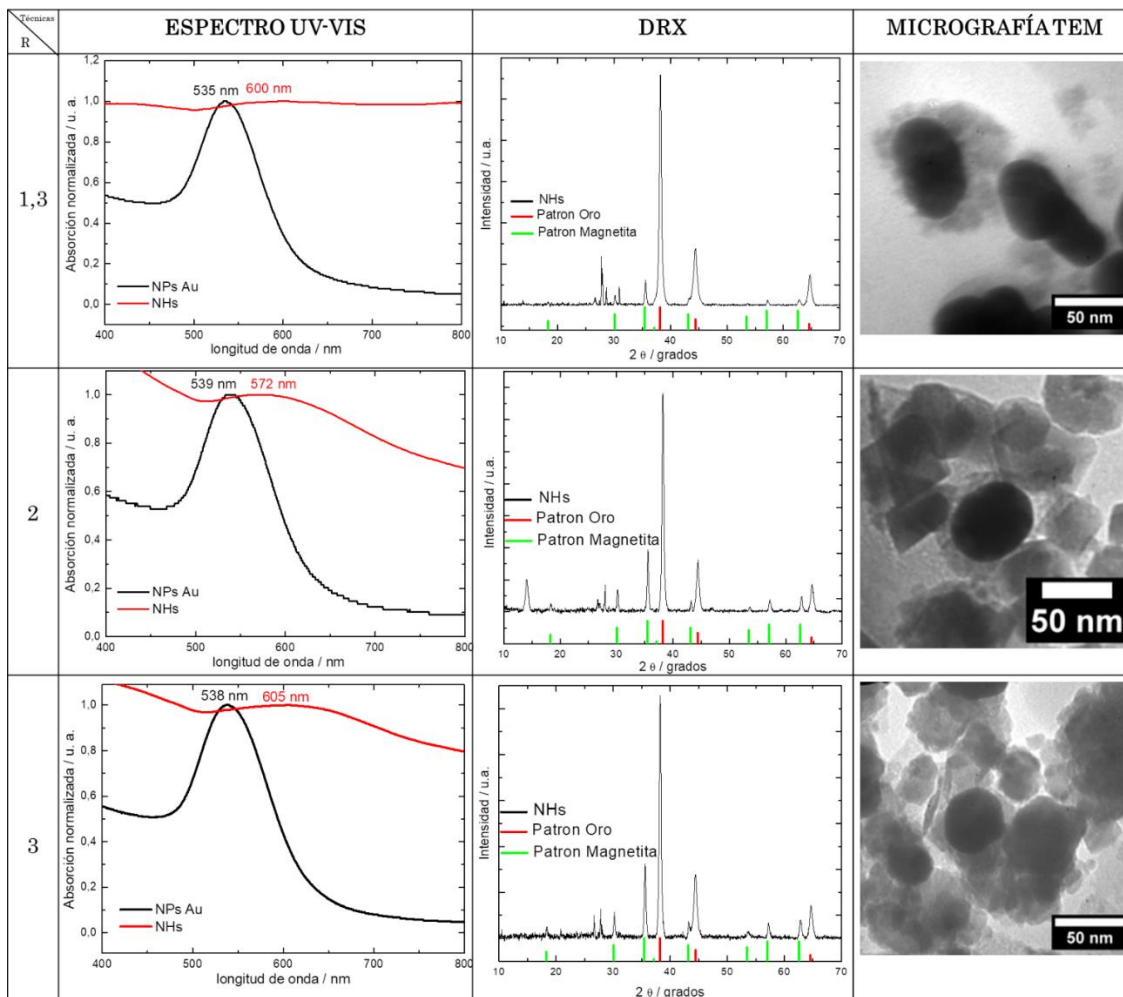


Figura 1: Panel Izquierdo, espectros de extinción de NPs Au (línea negra) y de NHs (línea roja); panel central: difractogramas de rayos X de NHs junto con patrones de difracción de Au y Fe₃O₄ y, panel derecho: micrografías TEM de NHs obtenidas para R=1,3; 2 y 3 y con una concentración de FeSO₄ de 1x10⁻⁴ M.

Agradecimientos: A Foncyt (PICT-2019-2434, PICT-2020-SERIE A-1494), CONICET y SECyT-UNC por apoyo financiero.

Referencias

- [1] R. V. Solomon, I. S. Lydia, J. P. Merlin, P. Venuvanalingam, Enhanced photocatalytic degradation of azo dyes using nano Fe₃O₄, Iranian Chemical Society, 2012, 101-109. (paper).
- [2] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. Sun, Dumbbell-like Bifunctional Au-Fe₃O₄ Nanoparticles, Nanoletters, 2005, 379-382 (paper).
- [3] N. G. Bastus, F. Merkoci, J. Piella, V. Puntès, Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties, Chemistry of Materials, 2014, 26, 2836-2846 (paper).

IMPLEMENTACIÓN DE HERRAMIENTAS TECNOLÓGICAS DE BAJO COSTO PARA LA SÍNTESIS CONTROLADA DE MEMBRANAS DE ÓXIDOS NANOESTRUCTURADOS

D. M. Arciniegas Jaimes* ⁽¹⁾, **M. Broens** ^(1,2), **J. Chierici** ^(1,3), **S. García** ^(2,4), **M. Molina** ^(2,4), **E. Romero** ^(4,5), **G. Peretti** ^(4,5), **P. G Bercoff** ^(2,4), **O. Linarez Pérez** ^(1,3) y **N. Bajales** ^(2,4)

(1) Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físicoquímica, Haya de la Torre esq. Medina Allende, X5000HUA Córdoba, Argentina.

(2) CONICET, IFEG, Av. Medina Allende s/n, 5000 Córdoba, Argentina.

(3) CONICET, INFIQC, Haya de la Torre esq. Medina Allende, X5000HUA, Córdoba, Argentina.

(4) Universidad Nacional de Córdoba, FAMAFA, 5000 Córdoba, Argentina.

(5) UTN - Facultad Regional Villa María, Avenida Universidad 450, Villa María, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): diana.arciniegas@unc.edu.ar

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

Se presenta una propuesta tecnológica, innovadora por su versatilidad y bajo costo, implementada para la producción de membranas de alúmina porosa. El sistema instrumental está conformado por un medidor de corriente acoplado a una fuente regulada en tensión con rampas de potencial. Este sistema fue diseñado y fabricado en laboratorios propios, empleando tecnología accesible y escalable, con el objetivo principal no sólo de sistematizar la síntesis de materiales porosos que requieren aumento o disminución del potencial de anodizado o potenciales elevados, sino también la detección preventiva de fenómenos transitorios descontrolados que produzcan el daño irreversible del material sintetizado.

Las membranas de alúmina porosa (MAPs), formadas por la oxidación electroquímica del aluminio, se han investigado y utilizado en los últimos años como plantilla para la síntesis de nanoestructuras magnéticas o como plataformas de interés en diversas áreas de la ciencia [1-2]. Para lograr MAPs de poros nanométricos ordenados se pueden emplear dos procesos electroquímicos distintos, conocidos como anodizado doble (AD) y anodizado fuerte (AF). En comparación con las MAPs generadas por AD, las obtenidas por AF ofrecen varias ventajas para la producción de sustratos o moldes, entre ellas, tiempos menores de obtención y además exhiben un mayor ordenamiento de largo alcance en comparación con aquellas sintetizadas por AD [3]. Se pueden controlar parámetros como pulsos o rampas de potencial, requiriendo para su fabricación bajas temperaturas y densidades de corrientes mayores, las cuales se consiguen con potenciales que pueden alcanzar hasta los 200 V.

Durante el proceso de anodizado de aluminio, en condiciones de control de potencial, se observan distintas etapas en la respuesta de corriente-tiempo que comúnmente se correlacionan con los procesos químicos y electroquímicos que tienen lugar, como así también a la evolución morfológica de las capas de óxido resultantes. Estas etapas responden al mecanismo intrínseco de formación y disolución de la película de alúmina, que finalmente produce las MAPs. Además, otros procesos paralelos, como la ruptura dieléctrica por exceso de campo eléctrico (*electrical breakdown*), desprendimiento de oxígeno o disolución del óxido no controlada, pueden generar efectos no deseados en la calidad y morfología final de las películas [4]. Por ello, la medición de la corriente resultante durante el anodizado permite detectar la ocurrencia de dichas perturbaciones y representa una variable de control adicional del proceso y de la película obtenida.

Los equipamientos comerciales capaces de medir y controlar las variables de síntesis involucradas en la producción de óxidos porosos, tales como las MAPs descritas anteriormente, pueden ser muchas veces inaccesibles económicamente. Sin embargo, en los últimos años han surgido alternativas tecnológicas versátiles, competitivas con otras más sofisticadas, y cuya implementación conlleva menores costos, siendo Arduino uno de los casos más conocidos. En efecto, esta plataforma de desarrollo, constituida por un software y conjuntos de librerías de programación libre, posibilita usar un microcontrolador reprogramable de una manera sencilla, reduciendo los tiempos de desarrollo. En particular, admite la multiplicidad de estos módulos auxiliares con circuitos de sensores y actuadores, permitiendo integrar módulos de medición y registro de intensidad de corriente, tensión eléctrica y temperatura de ensayo de acuerdo con las especificaciones técnicas necesarias, que es el caso abordado en el presente trabajo. Así,

la tecnología adoptada permitirá proponer esquemas de diagnóstico de fallas [5], importante para este tipo de aplicaciones.

En este trabajo se presenta un equipamiento diseñado y fabricado en FAMAF, para la producción de MAPs con diámetros de poros desde 20 hasta 200 nm aproximadamente. El equipo consiste en una fuente digital que posee 256 niveles de tensión, desde 0 hasta 200 V, y una corriente máxima de operación de 4 A (**Figura 1a**). La fuente, controlada por una placa Arduino UNO R3 de 8 bits, entrega diferentes voltajes mediante la combinación estratégica de fuentes conmutadas y relés, lo que permite la generación de rampas programables de potencial de anodizado, con calibración previa. También se presenta un equipamiento para la medición y el registro de los principales parámetros del proceso de producción de MAPs, con una placa Raspberry Pi Pico con microcontrolador RP2040. A través de este sistema de medición, se monitorea el comportamiento de los parámetros en tiempo real a través de pantallas de visualización, mientras se realiza la producción de las membranas, registrando valores de tensión de anodizado e intensidad de corriente a la que somete el material, junto con la temperatura a la que se desarrolló el proceso. Las curvas, obtenidas a partir de los datos almacenados en una memoria SD, se muestran en la **Figura 1b**, cuyo análisis permite la detección de anomalías y predicción de situaciones no deseadas.

En la **Figura 1c** se muestra una imagen SEM de una MAP obtenida con el equipamiento descrito anteriormente, aplicando una rampa de potencial de anodizado, y usando como potencial final 100 V, manteniendo la temperatura por debajo de 4 CC. En total, esta síntesis es llevada a cabo en 40 minutos aproximadamente. El crecimiento de la alúmina porosa se monitoreó sistemáticamente a través del registro de distintas variables relevantes, tales como corriente, voltaje, temperatura y tiempos de anodizado correspondientes, parámetros fundamentales que permiten la reproducibilidad de la calidad de los materiales porosos sintetizados. La caracterización morfológica de la MAP evidencia la formación de canales cilíndricos con ordenamiento de largo alcance, sección circular nanométrica y diámetros de poros del orden de 150 nm.

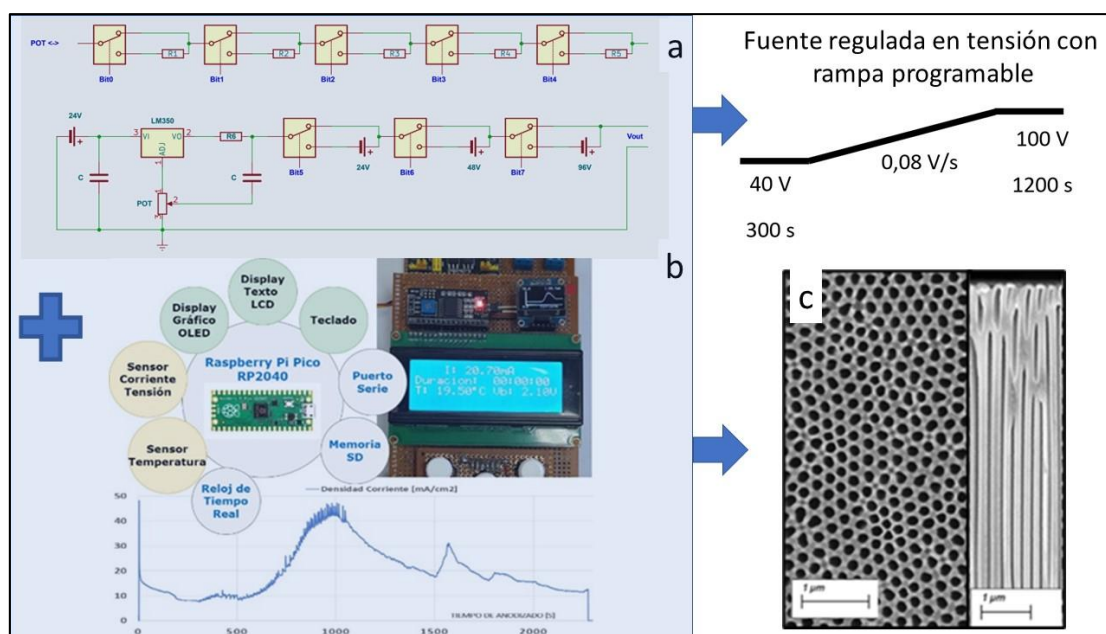


Figura 1: a) Esquema de la de fuente de tensión para AF, b) diagrama del medidor de corriente (arriba) y perfil de densidad de corriente de AF en función del tiempo (abajo). Foto ilustrativa del dispositivo sin carcasa y c) imagen SEM de la cara frontal de una MAP obtenida por AF aplicando 100 V. Inset: perfil de canales cilíndricos.

La implementación de la fuente de tensión acoplada al medidor de corriente permite explorar nuevas condiciones de síntesis de moldes porosos y prevenir eventos descontrolados durante el anodizado, lo que impacta directamente en la eficiencia de producción y calidad de las membranas nanoestructuradas sintetizadas, materiales ampliamente utilizados para aplicaciones en nanociencia y nanotecnología.

Agradecimientos: Los autores agradecen el financiamiento al Secyt-UNC Consolidar, FONCYT PICT2019 CONICET 2545, Programa-FAMAF de reparación de equipamiento destinado a investigación, al Ing. Ezequiel Chesini del taller de Electrónica (FAMAF), al grupo de Desarrollo Electrónico e Instrumental (GDEI) de FAMAF y al LAMARX (FAMAF).

Referencias

- [1] D. M. Arciniegas Jaimes, P. Márquez, A. Ovalle, J. Escrig, O. Linarez Pérez, N. Bajales, Permalloy nanowires/graphene oxide composite with enhanced conductive properties, *Scientific Reports* 10, 2020, 13742. (Paper).
- [2] M. S. Aprea, J. S. Riva, P. G. Bercoff, M. Vázquez, Temperature dependence of magnetic anisotropy in a cylindrical Fe₆₅Pd₃₅ nanowire array, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 564, 2022, 170166. (Paper).
- [3] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization, *Nature materials* 5, 2006, 741-747. (Paper).
- [4] M. Broens, W. Ramos Cervantes, A. Asenjo Collao, R. Iglesias, M. López Teijelo, O. Linarez Pérez, TiO₂ nanotube arrays grown in ethylene glycol-based media containing fluoride: Understanding the effect of early anodization stages on the morphology, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 935, 2023, 117314. (Paper).
- [5] E. A. Dri, E. A. Romero, G. M. Peretti, Soft Fault Diagnosis in Embedded Switched-Capacitor Filters, *Circuits, Systems, and Signal Processing* 42, 2023, 3153–3180. (Paper).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS TiO₂-NANOPARTÍCULAS DE ORO

Guadalupe Baigorria*⁽¹⁾, **Paula F. Borovik**⁽²⁾, **Paula C. Angelomé**⁽²⁾

(1) Instituto de Tecnología "Jorge Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(2) Gerencia Química e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, CONICET. Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: guabaigorria@estudiantes.unsam.edu.ar

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

En este trabajo se prepararon y caracterizaron materiales compuestos basados en films delgados mesoporosos de TiO₂ y nanopartículas de oro. Se presenta un breve análisis acerca de la cantidad de nanopartículas incorporadas en función de distintos parámetros de interés, como ser el espesor de los films delgados, el tamaño y arreglo de los poros y el pH de la solución precursora. También se realizaron y se presentan ensayos de reproducibilidad de síntesis. Estos materiales compuestos tienen una relevancia tecnológica importante en el desarrollo de sensores y catalizadores, por lo que un estudio sistemático de las condiciones de síntesis.

Los films delgados de óxidos mesoporosos son películas delgadas de óxidos metálicos que presentan elevada área específica y un arreglo ordenado de poros monodispersos, cuyo diámetro puede estar entre 2 y 50 nm. Estos materiales se caracterizan por las propiedades combinadas de un sistema poroso altamente controlado (naturaleza y composición de la matriz inorgánica, tamaño, distribución espacial de poros) y aquellas propias de una película delgada (control del espesor, transparencia, posibilidad de conexión con un electrodo, entre otras). Los óxidos mesoporosos se sintetizan mediante la combinación de dos procesos: reacciones sol gel y autoensamblado de moléculas anfifílicas. Además, se pueden combinar con nanopartículas metálicas, que se incorporan dentro de los poros, para diversas aplicaciones entre las que se destacan: catalizadores y sensores. El uso de óxido de titanio (TiO₂) es interesante debido a que este es uno de los materiales cerámicos de mayor relevancia, principalmente debido a sus destacables propiedades mecánicas, fotocatalíticas y a su biocompatibilidad. Su alta estabilidad fotoquímica, su carácter inerte para el consumo humano y su bajo costo hacen que sea un material apto para una amplia gama de aplicaciones. Por otra parte, las nanopartículas de oro (Au) son interesantes debido a las propiedades ópticas que presentan: las mismas se deben a fenómenos electromagnéticos ligados a la superficie, los que dan lugar a bandas de absorción de luz características que se encuentran en el rango visible y dependen de la forma, del tamaño y del entorno dieléctrico de las partículas. [1]

En este trabajo los films mesoporosos se prepararon mediante el método sol-gel, utilizando agentes precursores de Ti(IV) (TiCl₄ y/o Ti(OEt)₄) y moléculas anfifílicas como agentes porógenos (copolímeros tribloque Pluronic F127 y P123, y el copolímero dibloque Brij 58). Cada sistema se identificó utilizando una T y una letra que identifica el molde utilizado según el siguiente criterio: B = Brij 58, F = Pluronic F127, y P = Pluronic P123. Los depósitos de soles se hicieron por *dip- y/o spin-coating*; posteriormente se realizó un tratamiento térmico controlado para la consolidación de los sistemas y la eliminación del agente porógeno. Las nanopartículas de oro, en tanto, se sintetizaron dentro de los poros del óxido por el método de adsorción y reducción, utilizando HAuCl₄ 1 mM como solución precursora de oro y NaBH₄ 5 mM como agente reductor. [2]

Se realizó un breve análisis acerca de la influencia de distintas variables en la cantidad de nanopartículas de Au incorporadas. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: Espectroscopía UV-Visible, Reflectometría de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión. En el primer experimento realizado se determinó la reproducibilidad de carga de las nanopartículas de Au en films de TP calcinados a 200°C, renovándose la solución de oro para cada carga. Se realizaron mediciones de Reflectometría de Rayos X y Espectroscopía UV-visible antes y después de la carga de nanopartículas, y se analizó la cantidad de metal incorporado en la matriz mesoporosa. En el segundo experimento realizado se prepararon films mesoporosos realizando un tratamiento térmico de consolidación con temperatura final 300°C. Se caracterizaron por Reflectometría de Rayos X y Espectroscopía UV-visible, con el objetivo de analizar la cantidad de nanopartículas incorporadas en la matriz mesoporosa en función del espesor de los films, tipo de molde y pH de la solución precursora.

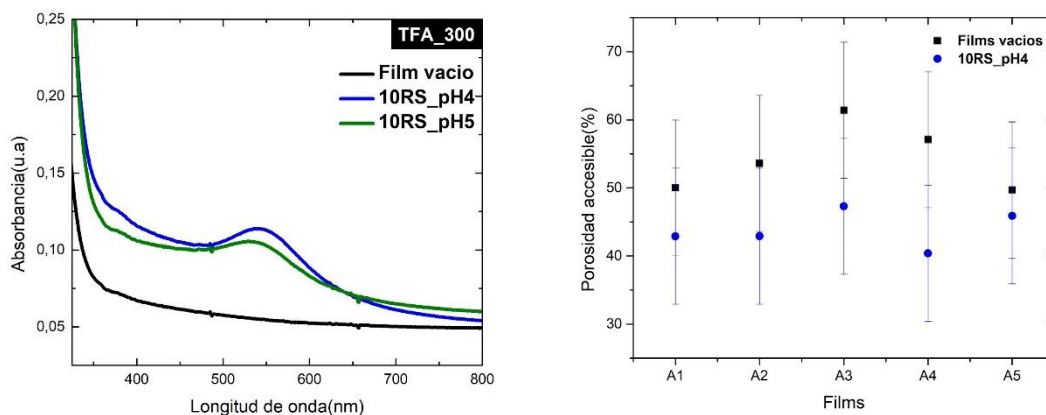


Figura 1. Izquierda. Espectros UV-vis para una muestra de TF calcinada a 300 °C y con 10 ciclos de carga de nanopartículas, utilizando solución de oro a distintos pHs. **Derecha.** Porosidades accesibles de los films TP calcinados a 200°C antes y después de la carga de Au.

A partir del análisis de los resultados obtenidos se concluyó que las cargas de nanopartículas de oro en films calcinados a 300°C son más efectivas si se utiliza solución de Au (III) con pH = 4. A raíz de este resultado se decidió estudiar solamente la reproducibilidad de la carga de nanopartículas realizada con solución de Au(III) a pH 4 en films de TP calcinados a 200°C y se concluyó que es reproducible la carga de nanopartículas de oro en las condiciones ensayadas (Figura 1).

Agradecimientos: Gracias a Pau por los conocimientos compartidos y por ayudarme a presentar este trabajo.

Referencias

- [1]-Angelomé, P.C., Fuertes, M.C. (2016). Metal Nanoparticle–Mesoporous Oxide Nanocomposite Thin Films. In: Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A. (eds) Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer, Cham.
- [2] P. Y. Steinberg et al, Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, 21, 10347-10356.



ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE POLVO DE NANOTUBOS DE TiO₂ ANÓDICO – PRIMEROS RESULTADOS

C. Schweikofski⁽¹⁾, A. Dwojak⁽¹⁾, L. Vera⁽¹⁾, H. Traid⁽¹⁾ y M. Litter⁽²⁾

- (1) Instituto de Materiales de Misiones, Universidad Nacional de Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Colón 1575 entre Sarmiento y Santa Fe, Posadas, Misiones, Argentina.
(2) Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de General San Martín, Escuela de Hábitat y Sostenibilidad, 25 de Mayo y Francia, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
(3)

*Correo Electrónico: caroosch12@gmail.com

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Se sintetizaron nanotubos de TiO₂ en polvo por desprendimiento mecánico de recubrimientos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica de placas de titanio utilizando como electrolito una solución de etilenglicol, NH₄F y H₂O a 80 V durante 1 h. La morfología de los nanotubos se observó por microscopía electrónica de barrido (MEB) y las fases cristalinas por difracción de rayos X (DRX). La actividad fotocatalítica se evaluó utilizando como contaminante modelo una solución de [EDTA]/[Cr(VI)] = 1,25 a pH 2. El sistema se irradió con luz UV y se obtuvo una transformación del Cr(VI) del 70% luego de 5 h de irradiación.

La fotocatalisis heterogénea que utiliza semiconductores como fotocatalizadores ha recibido mucha atención en los últimos años debido a su capacidad para eliminar compuestos orgánicos de soluciones o gases. Este proceso implica la irradiación de un semiconductor con luz de energía igual o mayor a la correspondiente a su *bandgap*, lo que genera radicales libres muy oxidantes o reductores que transforman compuestos orgánicos en CO₂, H₂O y especies químicas simples [1]. El TiO₂ es un fotocatalizador ampliamente utilizado debido a su bajo costo, estabilidad y eficiencia. La oxidación anódica de titanio es un método sencillo y económico para obtener recubrimientos de TiO₂. En general, se acepta que el material debe poseer alta área superficial, razón por la cual se prefieren las nanoestructuras. Con este objetivo, se desarrollan nuevos nanomateriales de alta reactividad, para ser aplicados a la remoción de contaminantes recalcitrantes. En el presente trabajo, se sintetizaron nanotubos de TiO₂ y se evaluó comparativamente su actividad fotocatalítica con TiO₂ P-25 (Evonik), que es un material nanoparticulado comercial de reconocida eficiencia. Como contaminante modelo, se empleó cromo hexavalente, Cr(VI), en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), especies habituales en aguas residuales de nuestro país, difícilmente biodegradables y que presentan amplia distribución y persistencia en el ambiente.

La síntesis de nanotubos de TiO₂ en polvo se realizó en dos etapas. En primer lugar, se realizó una oxidación anódica de una placa de titanio comercial grado 2 de 2 x 2 cm², decapada químicamente con una solución de HF:HNO₃:H₂O 1:4:5 durante 120 s, para eliminar el óxido natural. Como electrolito, se empleó una solución de etilenglicol, agua desmineralizada (3,5 % v/v) y NH₄F (0,06 M), y se aplicó corriente continua a 80 V durante 1 h [2]. En una segunda etapa, se desprendieron los nanotubos por arrastre mecánico y luego se sometió el polvo a un tratamiento térmico a 450 °C durante 2 h empleando un horno eléctrico (SIMCIC) en atmósfera de aire.

La caracterización superficial y estructural del recubrimiento de TiO₂, previo al desprendimiento, y posteriormente el polvo de nanotubos de TiO₂ obtenido del mismo, fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio Carl Zeiss Supra 40. Las micrografías se analizaron empleando el programa ImageJ para determinar las dimensiones de los nanotubos: diámetro interno (Di), espesor de pared (e) y longitud (L). Las fases cristalinas presentes se determinaron en el recubrimiento mediante difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante de 1C empleando un difractómetro Rigaku SmartLab.

La actividad fotocatalítica del polvo de nanotubos de TiO₂ se evaluó utilizando un sistema de contaminante modelo conteniendo 4 × 10⁻⁴ M de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇, Anedra) y 10⁻³ M de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, Biopack), ajustado a pH 2 con HClO₄ (Merck, 70-72%). Se utilizó un reactor para ensayos múltiples con recipientes de 45 mm de diámetro y 68 mm de altura ubicados sobre un multiagitador, haciendo circular aire entre ellos para refrigerar las muestras durante la irradiación. Como fuente de radiación UV, se utilizó una lámpara BLV MHL-404, montada en una carcasa reflectora.

Para impedir que llegaran al sistema radiaciones de $\lambda < 300$ nm y del rango IR, se utilizaron filtros de corte de vidrio y agua desionizada, respectivamente. La irradiancia promedio (E) a 365 nm fue de $3300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Se evaluó comparativamente la actividad fotocatalítica del polvo de nanotubos de TiO_2 con nanopartículas de TiO_2 comercial P-25 (Evonik), dispersando 1 mg de cada polvo de TiO_2 en 10 mL de la solución contaminante. También se realizó un experimento con 10 mL de la solución sin fotocatalizador como un control de fotólisis. Se tomaron muestras periódicas durante 5 h que fueron filtradas (tamaño de poro del filtro: $0,22 \mu\text{m}$) para separar el catalizador. Los cambios en la concentración de Cr(VI) se siguieron por espectrofotometría UV utilizando la técnica de la difenilcarbocida (DFC), midiendo la absorbancia del producto formado entre el Cr(VI) y la DFC a 540 nm. Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600I. La experiencia previa del grupo de trabajo en la técnica de oxidación anódica para la síntesis de recubrimientos nanoestructurados de TiO_2 permitió seleccionar las condiciones para sintetizar los nanotubos en forma de polvo [iError! Marcador no definido.].

El fácil desprendimiento de la matriz nanotubular del sustrato podría deberse a la tasa de crecimiento excesiva, que resulta en la formación de áreas débiles y agrietadas de óxido en la interfaz recubrimiento-sustrato, atribuidas a eventos de ruptura a altos voltajes durante la oxidación anódica, proceso conocido como *breakdown* [3].

En la Figura 1, se presentan las micrografías MEB del recubrimiento de TiO_2 y del polvo obtenido por el desprendimiento del mismo. En ambos casos, se observa la presencia de estructuras nanotubulares, formadas por nanotubos de 111 nm de diámetro interno, 13 nm de espesor de pared y $30 \mu\text{m}$ de longitud. Considerando estas dimensiones, se realizó la estimación del área teórica por mg de polvo de TiO_2 , obteniéndose $\sim 920 \text{ cm}^2/\text{g}$ para el polvo de nanotubos y $\sim 520 \text{ cm}^2/\text{g}$ para el P-25 (de 30 nm de diámetro de partículas).

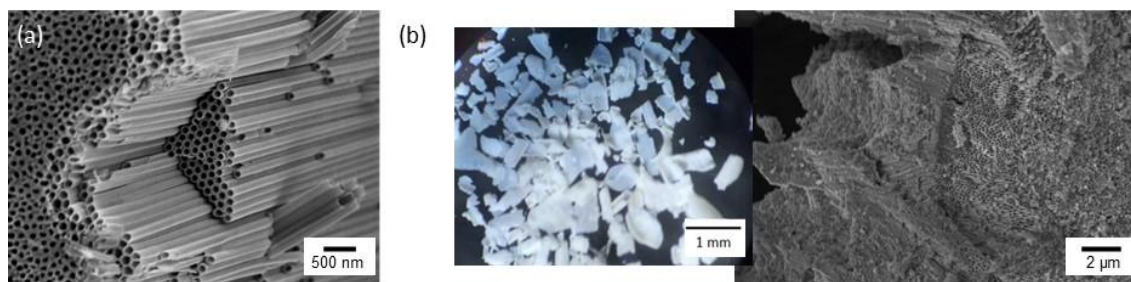


Figura 1: Micrografía (MEB) de (a): recubrimiento; (b) polvo nanotubular. Fotografía tomada con lupa Arcano.

El análisis de DRX se realizó sobre la probeta de Ti de la que se desprendieron los nanotubos (Figura 2(a)), ya que la cantidad de polvo nanotubular obtenido no era suficiente para realizar esta caracterización. En la Figura 2(a) se presenta el difractograma obtenido, que evidencia la presencia de fase cristalina anatasa.

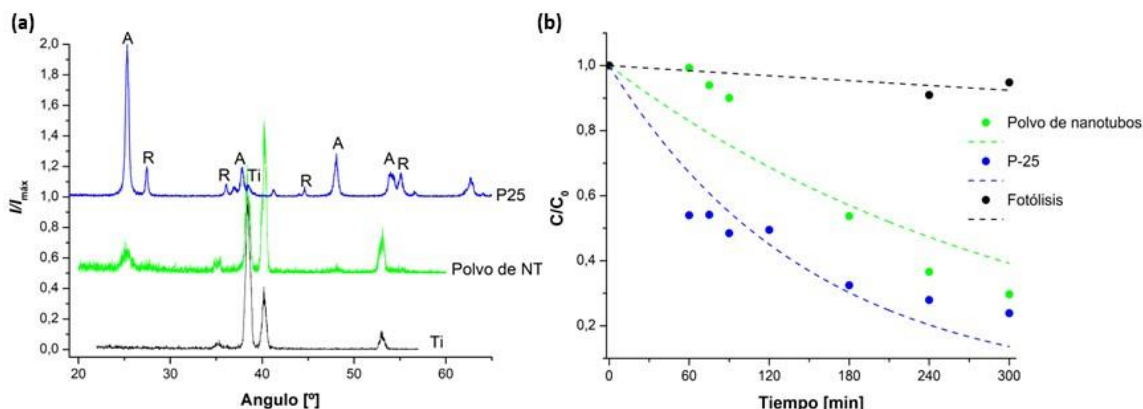


Figura 2: (a) Difractogramas del sustrato y recubrimiento nanotubular. A: anatasa; Ti: titanio. (b) Perfil temporal de variación de la concentración normalizada de Cr(VI) . $[\text{EDTA}]/[\text{Cr(VI)}] = 1,25$ a pH 2.

En la Figura 2(b) se presentan los resultados de la transformación de Cr(VI) en función del tiempo de irradiación, normalizados con respecto a la concentración inicial (C_0). En todos los casos, la transformación de Cr(VI) en presencia de TiO_2 fue mayor a la obtenida durante la reacción de fotólisis (sin catalizador).

A pesar de la mayor área específica del polvo de nanotubos de TiO_2 , la mayor actividad fotocatalítica del P-25 podría deberse a su estructura polifásica (amorfa, anatasa y rutilo), dado que, a pesar de la reconocida baja actividad de la fase rutilo, ésta actuaría como separador de los portadores de cargas, disminuyendo la velocidad de su recombinación y favoreciendo su actividad [4]. Como conclusión al trabajo, se sintetizaron polvos de nanotubos cristalinos en fase anatasa con elevada eficiencia fotocatalítica en la transformación de Cr(VI). Sin embargo, esta eficiencia es comparativamente menor que la del polvo comercial P-25, lo cual se debe a la estructura polifásica de este material. Se propone continuar el trabajo variando los tratamientos térmicos del polvo de nanotubos y evaluando su efecto en la actividad fotocatalítica.

Agradecimientos: C. Schweikofski agradece al Consejo Interuniversitario Nacional (CIN) por la beca de investigación. Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el financiamiento (PICT 2017-2133).

Referencias

- [1] M.I. Litter, Appl. Catal. B, 23 (1999) 89.
- [2] A. N. Dwojak y col., Photochem. Photobiol. Sci. 21.10 (2022): 1793-1806.
- [3] F. Yang, X. Feng, F. Ge, T. Zhang, J. Qi, D. Li, X. Zhu, Electrochem. Comm. 103 (2019) 17.
- [4] Balasubramanian, Ganesh, et al., Appl. Catal. B47, 2(2004), 73.



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE INNOVADORES CATALIZADORES SILÍCEOS MESOPOROSOS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES.

M. Palacios*⁽¹⁾, **R. Mutal**⁽²⁾, **P. Carraro**⁽¹⁾, **E. Vaschetto**⁽¹⁾, **G. Eimer**⁽¹⁾.

(1) Centro de Investigación y tecnología Química (CITeQ-UTN- CONICET, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, 5000 Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), Av. Medina Allende s/n, 5000, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*Contacto de autor: marinap41@outlook.com

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

El nuevo paradigma de la industria química promueve el desafío de desarrollar alternativas productivas que tiendan a maximizar la eficiencia global integrando la sostenibilidad en los procesos. La flexibilidad en el diseño de sólidos con capacidades avanzadas permite abordar estas demandas involucrando la investigación en el empleo de precursores renovables y metodologías de síntesis más limpias y sencillas. Se propone así, la síntesis y caracterización de nuevos nanomateriales silíceos mesoporosos, a partir de precursores renovables, modificados con aluminio y a través de metodologías ecoamigables, resultando ser potenciales catalizadores en la reacción de hidrogenólisis de glicerol para obtener bioglicoles.

En la actualidad, el avance de la industria química tiende al desarrollo de procesos más sostenibles enfocados en la utilización de recursos renovables. Las características estructurales - superficiales de sólidos mesoestructurados tales como los silicatos mesoporosos abren un abanico de aplicaciones que permiten abordar dichos esfuerzos [1]. La formación de mesoporosidad en la sílice se logra con la adición de surfactantes o moldeantes (porógenos) generalmente convencionales en el medio de síntesis. Sin embargo, estos moldeantes, resultan de elevado costo, no son ecológicos y requieren de condiciones severas de temperatura y tiempo en los métodos de síntesis. A raíz de esto, se ha originado un gran interés científico y tecnológico en la investigación de su diseño y síntesis evaluando diversos porógenos alternativos renovables, así como también la aplicación de procesos de Química Suave. Otro aspecto interesante es la posibilidad de emplear fuentes de silicio renovables a partir del procesamiento de desechos agrícolas que generalmente son quemados o arrojados en vertederos. Es por todo ello, que se evalúa la utilización de porógenos económicos, de alta disponibilidad comercial y ecoamigables, como lo es el monoestearato de glicerilo (MEG), derivado de la industria del biodiesel así como también el empleo de desechos biomásicos, específicamente la cascarilla de arroz (contiene la más alta concentración de sílice biogénica) como precursor de sílice en reemplazo de fuentes de silicio comercial [2]. Por otro lado, se conoce que, mediante la modificación química de estos sólidos con diferentes heteroátomos, resultan prometedores para su aplicación en catálisis heterogénea [3]. Así estos materiales se modificaron mediante incorporación directa de diferentes contenidos de aluminio en el medio de síntesis (para otorgar acidez al sólido) y se realizó posteriormente un análisis crítico de las características estructurales y superficiales de los mismos, para ser utilizados como potenciales catalizadores bifuncionales (carácter ácido-metal) en la reacción de hidrogenólisis de glicerol, a fin de contribuir a procesos productivos de interés industrial más sustentables.

Los materiales silíceos se sintetizaron por incorporación directa del aluminio en el gel de síntesis. Como precursor de silicio se utilizó silicato de sodio obtenido de manera renovable a partir del contacto entre cáscaras de arroz calcinadas y libres de impurezas con una solución de hidróxido de sodio a 80°C, bajo agitación magnética por un período de tiempo. Como agente plantilla, se utilizó MEG y como solvente etanol. Como regulador de pH se empleó una solución de ácido clorhídrico y fluoruro de sodio como iniciador de la reacción de condensación de la sílice. Se utilizó aluminato de sodio hexahidratado como fuente de aluminio, agregado en el medio de síntesis con agitación vigorosa a 60°C. Por último, el gel obtenido se llevó a tratamiento hidrotérmico a 85°C en reactores de vidrio por tres días. Las muestras se secaron en estufa durante toda la noche y el agente plantilla fue eliminado del sólido mediante calcinación con flujo de aire a temperatura controlada. Los materiales sólidos resultantes fueron denominados Al-M(x)-MEG siendo “x” la relación molar Si/Al (10, 30, 60 y 100 para dichos catalizadores). La matriz pura sin

la adición de la fuente de metal se la nombró M-MEG. Todos los sólidos fueron caracterizados por DRX, Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y SEM EDS.

Los difractogramas de RX obtenidos a bajo ángulo se midieron en un rango de 2θ desde 1,2 a 6C(figura no presentada). Los cuáles muestran una señal correspondiente a 2θ entre 1,2-2C que da cuenta de mesoporosidad en la estructura del material [4]. Esto mismo fue evidenciado por isothermas de adsorción/desorción de N₂ mostradas en la figura 1. Estas isothermas fueron clasificadas como de tipo IV a [5] con ciclos de histéresis H2(b) siendo típicas de estructuras mesoporosas con forma y tamaño no uniformes. Las curvas de histéresis exhibieron una marcada inflexión para una presión relativa (p/p₀) de alrededor de 0,55-0,75 característica de condensación capilar dentro de los mesoporos. En la tabla 1 se muestran los valores de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro para todas las muestras. Los diámetros de poro resultantes presentan valores típicos de estos materiales, siendo inferiores en los sólidos con mayor contenido de aluminio incorporado en el gel. Este hecho es coincidente además con la disminución observada en el valor de volumen de poro a medida que disminuye la relación Si/Al. El contenido final de aluminio obtenido por la técnica EDS presentado en la tabla 1 para sólidos representativos permite constatar la correcta incorporación del aluminio en el material. Los valores de áreas alcanzadas junto con las demás características texturales mencionadas anteriormente permiten considerar a dichos materiales como potenciales catalizadores heterogéneos para diferentes reacciones de interés.

Las micrografías SEM de muestras seleccionadas (figuras no mostradas) evidencian que las partículas presentes no poseen ninguna morfología determinada, pero tienden a una forma esférica. Por otro lado, resultan del crecimiento de diversas partículas más pequeñas [6].

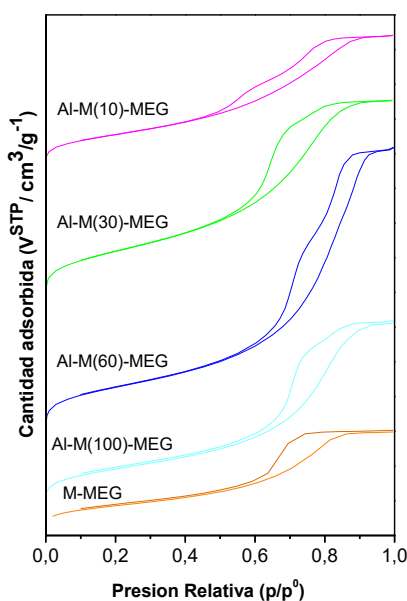


Figura 1: Isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Material	Relación molar Si/Al	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volúmen de mesoporos (cm ³ /g)	Contenido de aluminio (%p/p)
Al-M(10)-MEG	10	393	5,5	0,63	2,93
Al-M(30)-MEG	30	471	5,0	0,78	0,85
Al-M(60)-MEG	60	350	9,5	0,89	-
Al-M(100)-MEG	100	400	8,5	0,83	-
M-MEG	-	260	8,5	0,44	0

Tabla 1: Propiedades estructurales y químicas de los sólidos sintetizados.

Las condiciones de síntesis descritas, así como la utilización de MEG como porógeno y precursor de sílice a partir de la cáscara de arroz, condujeron a la formación de mesoporosidad en los sólidos silíceos. A su vez, el porógeno empleado provocó la formación de aglomerados de partículas completamente amorfas e irregulares, de tamaños variados. Por otro lado, la correcta incorporación del aluminio le podría conferir a los materiales cierta acidez necesaria para catalizar reacciones como la hidrogenólisis del glicerol para la obtención de productos de alto valor como los bioglicoles. De esta manera, se concluye que ha sido posible, a través del empleo de precursores renovables y la aplicación de metodologías ecoamigables con condiciones menos severas que las utilizadas convencionalmente, el desarrollo de nuevos materiales con características estructurales y superficiales prometedoras para ser empleados en catálisis heterogénea.

Referencias

- [1] H. Zhang, Y. Dong, W. Fang, and Y. Lian, "Effects of composite oxide supports on catalytic performance of Ni-based catalysts for CO methanation," *Chinese J. Catal.*, 34, 2013, 330-335.
- [2] R. Khoshbin and R. Karimzadeh, "The beneficial use of ultrasound in free template synthesis of nanostructured ZSM-5 zeolite from rice husk ash used in catalytic cracking of light naphtha: Effect of irradiation power," *Adv. Powder Technol.*, 28, 2017, 973-982.
- [3] E. G. Vaschetto, G. A. Pecchi, S. G. Casuscelli, and G. A. Eimer, "Nature of the active sites in Al-MCM-41 nano-structured catalysts for the selective rearrangement of cyclohexanone oxime toward ϵ -caprolactam," *Microporous Mesoporous Mater.*, 200, 2014, 110-116.
- [4] Z. Luan, C. Cheng, W. Zhou, and J. Klinowski, "Mesopore Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum," 1995, 1018-1024.
- [5] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, 87, 2015, 1051-1069.
- [6] J. Peña, G. Procesos, and F. Aplicados, "Synthesis of Silicon Oxide With High Superficial Area and Porosity Through Sol-Gel Technique Using Glycerol and Glyceryl Monostearate As Templates Eliana Cardona Luis Rios", *Dyna*, 75, 2008, 207-216.



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES SBA-15 MODIFICADOS CON MANGANESO

F.E. Viale*⁽¹⁾, **J.A. Fuentes García**⁽²⁾, **G.F. Goya Rossetti**⁽²⁾, **T.B. Benzaquén**⁽¹⁾, **V.R. Elías**⁽¹⁾, **G.A. Eimer**⁽¹⁾ y **G.O. Ferrero**⁽¹⁾

(1) Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), UTN-CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

(2) Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), Universidad de Zaragoza, Campus Río Ebro, Calle de Mariano Esquillor S/N, Edificio I+D+i, Zaragoza, España.

[*fviale@frc.utn.edu.ar](mailto:fviale@frc.utn.edu.ar)

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado (especialización, maestría, doctorado).

Se utilizaron técnicas tales como DRX, espectrofotometría UV-Vis y XPS para caracterizar materiales SBA-15 modificados con Mn y Ti/Mn. Se determinó la estructura de los materiales junto con la identidad de las especies obtenidas en su superficie y sus respectivas energías de band gap. Los materiales presentan Mn en los estados de oxidación +2 y +3. Por otro lado, el material co-impregnado con Ti mostró el menor band gap (2,96 eV), inferior al del TiO₂ comercial, indicando un potencial uso como fotocatalizador en procesos de oxidación avanzada.

Una de las especies reactivas de oxígeno (ROS) más estudiadas es el radical superóxido, O₂^{•-}. Algunos de los métodos más utilizados para generar el radical superóxido han sido los fotocatalíticos, utilizando semiconductores de bajo costo, gran estabilidad química, no tóxicos y con buenas propiedades mecánicas y electrónicas para fotoinducir electrones y huecos en su superficie.

El fotocatalizador más estudiado es el dióxido de titanio (TiO₂), el cual presenta un band gap de 3,2 V. Se ha impulsado el desarrollo de materiales nanocompuestos de TiO₂ con especies de otros metales de transición para modificar sus propiedades físicas, químicas y ópticas. Una de las alternativas de mayor interés ha sido el desarrollo de fotocatalizadores de óxidos de manganeso (MnO_x) debido a sus múltiples estados de oxidación y a la generación de óxidos estables con muy diversas estructuras cristalinas y energías de band gap. El rol de los MnO_x en la producción de O₂^{•-} ha sido motivo de estudio en los últimos años, hallándose que la especie superficial involucrada es Mn⁺³.

Las nanopartículas de óxidos utilizados como fotocatalizadores pueden aumentar su superficie activa al ser dispersadas en diversos materiales, entre ellos son interesantes las sílices mesoporosas tales como la SBA-15, por ser una sílice de gran área, tamaño de poro moderado y estructura altamente ordenada y estable.

Se sintetizaron materiales del tipo SBA-15 utilizando el método sol-gel y se modificaron por impregnación húmeda con Mn (con una carga nominal de 2,5 %P/P) y la cupla Ti/Mn (con una carga nominal de 20 y 2,5 %P/P, respectivamente), identificándose los materiales como Mn/SBA-15 y Ti/Mn/SBA-15.

La matriz silíceica sin modificar fue caracterizada mediante difracción de rayos X (DRX) a valores 2θ entre 1,2 y 3 °. Los materiales modificados se caracterizaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los valores de band gap de las distintas muestras se obtuvieron midiendo los valores de reflectancia difusa por espectrofotometría UV-Vis (DRS) obtenidos entre 200 y 900 nm, operando matemáticamente sobre los mismos y aplicando la función de Kubelka-Munk.

En el difractograma (ver figura 1), el material SBA-15 muestra la presencia de picos bien definidos que pueden indexarse a los planos (1 1 0) y (2 0 0). Estos picos están asociados con la presencia de una estructura porosa altamente ordenada con una disposición de poros hexagonales del tipo SBA-15.

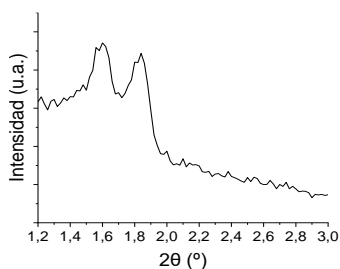


Figura 1. Difractograma de la matriz SBA-15 obtenida.

En la figura 2 se incluye el espectro de absorción UV/Vis para los tres materiales analizados. Operando matemáticamente sobre los valores de reflectancia obtenidos y aplicando la función de Kubelka-Munk a los resultados (figura 2b), se puede observar que el band gap obtenido para los materiales Mn/SBA-15 y Ti/Mn/SBA-15 es de 5,99 y 2,96 eV respectivamente, demostrando una gran reducción para la cupla Ti/Mn, con un band gap inclusive menor que para el TiO_2 (3,2 eV).

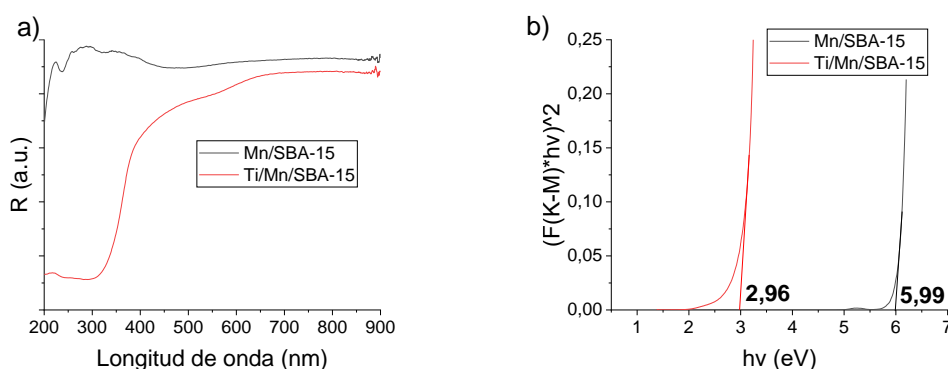


Figura 2. Espectro de absorción UV/Vis (a) y función de Kubelka-Munk (b) para los materiales.

Por último, en la figura 3 se muestran los espectros XPS en la región del Mn para ambos materiales. La señal obtenida en todos los casos es de baja intensidad, lo que puede deberse a la baja concentración de este metal en las muestras. Los MnO_x presentan un desdoblamiento multiplete en la región del Mn $2p_{3/2}$ (entre 640 y 650 eV, aproximadamente) y, en el caso de MnO , este desdoblamiento se presenta con una fuerte asimetría hacia mayores valores de B.E. En estas muestras se pudo desdoblar esta región en cinco picos que presentan dicha asimetría, encontrándose un corrimiento hacia mayores eV con respecto a los valores encontrados para los óxidos de Mn puros. Por otra parte, por efecto *spin-orbit*, aparece el pico correspondiente a Mn $2p_{1/2}$ a aproximadamente 653 - 654 eV con su correspondiente satélite. Puede observarse un corrimiento hacia menores valores de B.E. del multiplete mencionado y un aumento de la señal de base para la muestra de la cupla Mn/Ti con respecto a Mn/SBA-15. Asimismo, en Ti/Mn/SBA-15 se observa que los dos picos a menores valores de B.E. (a 642 - 643 eV y 641 eV) tienden a asemejarse en intensidad. Este comportamiento sugiere la presencia de especies de Mn^{+3} .

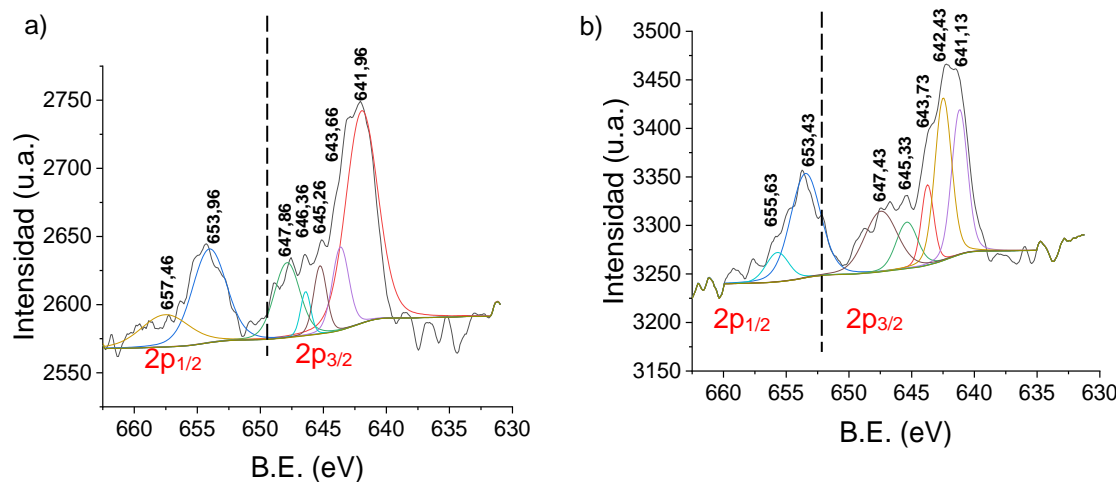


Figura 3. Espectros XPS en el rango propio de Mn 2p para a) Mn/SBA-15 y b) Ti/Mn/SBA-15.

Para concluir, se lograron sintetizar materiales de tipo SBA-15 con MnO_x en su superficie. Los espectros de XPS de los materiales mostraron la presencia principalmente de especies de Mn^{+2} aunque, al formar cuplas de Mn con Ti, los espectros pudieron desdoblarse en picos con distinta relación de intensidades, más similares a las de especies de Mn^{+3} . Por otro lado, al analizar las energías de band gap obtenidas para ambos materiales, se observa que la co-impregnación de Mn y Ti dio lugar a un efecto sinérgico entre ambos metales, que permitió reducir el band gap del material a 2,96 eV, siendo este valor incluso menor al del TiO_2 (3,2 eV), lo cual permitiría una posible aplicación fotocatalítica utilizando radiación UV_A -visible.

Referencias

- [1] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka; Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis, *Chem. Rev.* 117, 2017, 11302-11336.
- [2] V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer; Influence of the Cr loading in Cr/MCM-41 and $\text{TiO}_2/\text{Cr}/\text{MCM-41}$ molecular sieves for the photodegradation of Acid Orange 7, *Appl. Cat. A-Gen.* 413-414, 2012, 280-291.
- [3] S. Ristig, N. Cibura, J. Strunk; Manganese Oxides in Heterogeneous (Photo)Catalysis: Possibilities and Challenges, *Green* 5, 2015, 23-41.
- [4] J. Huang, S. Zhong, Y. Dai, C.C. Liu and H. Zhang; Effect of MnO_2 phase structure on the oxidative reactivity toward bisphenol A degradation, *Environ. Sci. Technol.* 52, 2018, 11309-11318.
- [5] E. Ilton, J. Post, P. Heaney, F. Ling, S. Kerisit; XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides, *Appl. Surf. Sci.* 366, 2016, 475-485.

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE AGROINSUMOS BASADOS EN NANOARCILLAS

J. Benjamín*⁽¹⁾, **G. Peña Ramírez**⁽²⁾, **L. Cano**⁽²⁾, **V. Alvarez**⁽²⁾, **R. Ollier**⁽²⁾, **Y. Mansilla**⁽¹⁾

(1) Fisiología del Estrés en Plantas. Instituto de Investigaciones Biológicas, IIB (UNMDP- CONICET), Deán Funes 3250, Mar del Plata, Argentina.

(2) Materiales Compuestos Termoplásticos, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA (UNMDP-CONICET). Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): jbenjamin1525@gmail.com

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

El desarrollo de nanotecnologías en base a compuestos naturales representa una alternativa prometedora en el campo de los agroinsumos. El objetivo de este trabajo es utilizar distintas nanoarcillas para vehicular principios activos que impactan positivamente en el crecimiento de las plantas. En particular, Ácido Salicílico, una hormona de protección a estrés y Quitosano, un polisacárido con actividad antimicrobiana y promotor del rendimiento vegetal. Se utilizaron arcillas del tipo hidróxidos dobles laminares (HDL) y bentonita para la nanovehiculación de los principios activos. Estos materiales generados se caracterizaron mediante técnicas fisicoquímicas, y se estudiaron los efectos biológicos en plántulas de lechuga.

A nivel mundial, el impulso hacia la producción intensiva de alimentos ha dado lugar a un uso excesivo de agroquímicos, generando grandes problemas ambientales. El desarrollo de materiales ecoamigables, protectores y promotores del crecimiento de las plantas, producidos a partir de compuestos de origen natural, representa una alternativa altamente beneficiosa para la salud humana y el ambiente.

Las arcillas son nanomateriales naturales, económicos y abundantes, capaces de albergar una gran variedad de moléculas en sus espacios interlaminares [1]. Las bentonitas (Bent) son arcillas que están conformadas principalmente por montmorillonita, una esmectita con gran capacidad de hinchamiento y una elevada relación de aspecto. Las bentonitas son arcillas abundantes que se encuentran en varios yacimientos de Argentina, por ejemplo, Neuquén y San Juan. Por otro lado, los hidróxidos dobles laminares (HDL) o compuestos del tipo hidrotalcita pertenecen a la clase de arcillas aniónicas cuya estructura se basa en capas similares a brucita $Mg(OH)_2$ en que algunos de los cationes divalentes han sido reemplazados por iones trivalentes que dan lugar a capas cargadas positivamente. Esta carga es equilibrada por la intercalación de aniones en la capa intermedia hidratada. En el caso de las hidrotalcitas, el anión interlaminares es el CO_3^{2-} . El fácil control de la composición de los HDL y la posibilidad de aumentar el área superficial y el volumen interlaminares, con la elección apropiada de los cationes intercalados, permiten un óptimo ajuste de sus propiedades, posibilitando sintetizar un material de acuerdo con la finalidad que se desea [2].

El objetivo general de este trabajo es el de utilizar nanoarcillas del tipo Bent y arcillas sintéticas del tipo HDL para transportar y liberar principios activos con aplicación en agricultura. En particular ácido salicílico (AS), una fitohormona con un papel central en la protección de las plantas contra diversos tipos de estrés [3]. Para incorporarlo se utilizaron dos matrices una Bent funcionalizada previamente con quitosano (Bent-Q), un polímero natural biocompatible con actividad antimicrobiana y promotora del rendimiento vegetal [4], y una HDL sintetizada por el método de coprecipitación a partir de sales de Al y Mg.

La aplicación de AS en las plantas tiene una acción preventiva contra estrés y su efecto inductor se mantiene durante 3 a 7 días. Sin embargo, la vida media del AS dentro de la planta es muy corta y eso hace imprescindibles varias aplicaciones a lo largo del ciclo del cultivo lo cual conlleva a mayor operatividad y altos costos de aplicación. En ese sentido, el desarrollo de compuestos micro o nano-encapsulados ha facilitado la estabilización y protección de principios activos, así como también la posibilidad de incrementar su eficiencia de acción debido a la posibilidad de controlar o sostener su liberación en el sistema biológico blanco [5].

Los nanocompuestos desarrollados: Bent-Q-AS y HDL-AS se caracterizaron mediante técnicas de espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y termogravimetría (TGA), demostrando la incorporación del AS a la matriz.

Se calcularon las concentraciones de AS en las arcillas funcionalizadas mediante espectrofotometría UV-Vis a 300 nm (máximo de absorción característico del AS). Para la HDL-AS la concentración estimada de AS fue de 16,36% m/m y para la Bent-Q-AS de 5,42% m/m.

Para garantizar la eficacia de éstas como transportadoras de AS, se determinaron los perfiles de liberación *in vitro* en agua destilada. En el caso de Bent-Q-AS se colocaron 10 mg en 5 mL de agua destilada, mientras que para la HDL-AS se colocaron 2,5 mg en el mismo volumen. Para cada medición se tomaron 500 μ L de la suspensión de arcilla y se determinó la absorbancia a 300 nm, en cada extracción se llevó nuevamente la suspensión a 5mL.

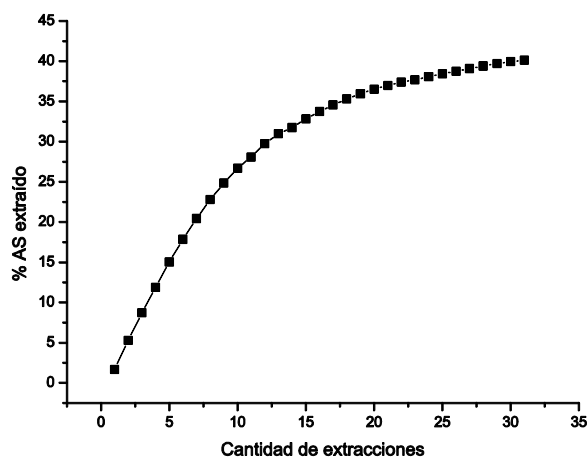


Figura 1: Perfil de liberación de AS para HDL-AS.

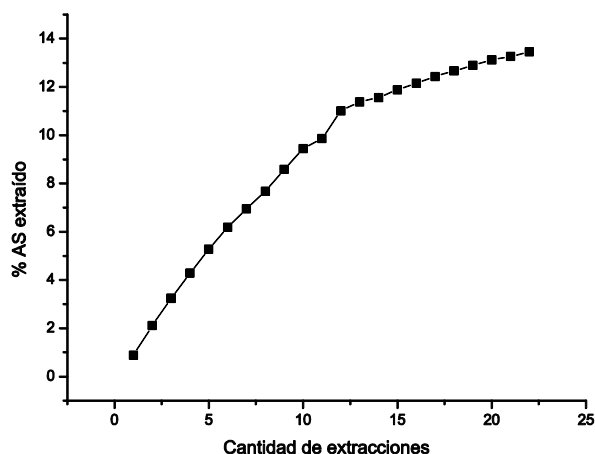


Figura 2: Perfil de liberación de AS para Bent-Q-AS

En el caso de HDL-AS se alcanzó una liberación máxima de 40,13% del AS presente en la arcilla y en la Bent-Q-AS una liberación de 13,46%.

Finalmente, se realizaron ensayos en plántulas de lechuga donde la inhibición del crecimiento de la raíz principal (RP) es un indicador de los posibles efectos citotóxicos de los nuevos materiales desarrollados. Para ello se colocaron plántulas de lechugas de 4 días en placas con agar (1% m/v) suplementadas con concentraciones crecientes de las distintas matrices, las arcillas funcionalizadas y los controles de AS libre. A los 3 días se midió el crecimiento de la RP de las plántulas.

Se observó que, para las plántulas crecidas con AS disuelto en el medio, concentraciones de 0,001 mg/mL comenzaron a inhibir el crecimiento de la RP, llegando a inhibirse por completo a partir de 0,05 mg/mL. En el caso de las plántulas crecidas con HDL y HDL-AS, se observó que la matriz no generó ningún tipo de inhibición en el crecimiento de la RP en el rango de concentración utilizado (0,01-1 mg/mL), mientras que la arcilla funcionalizada generó inhibición del crecimiento a partir de 0,1 mg/mL. De manera similar, para las plántulas crecidas con Bent-Q y Bent sin funcionalizar no se observó inhibición de la RP en el rango de concentración analizado (0,01-1 mg/mL), pero si se observó acortamiento de RP en las

plántulas tratadas con Bent-Q-AS en concentraciones iguales o mayores a 0,025 mg/mL. Estos resultados indicarían que los efectos citotóxicos observados se deben al AS presente en las arcillas ya que las matrices se mantienen inertes en las mismas concentraciones.

Debido a la capacidad de las arcillas utilizadas en este trabajo de incorporar el AS a su matriz, liberarlo sostenidamente en el tiempo y permitirle acción biológica utilizando una matriz inerte, los nanovehículos desarrollados se muestran como potenciales alternativos para disminuir la cantidad de aplicaciones necesarias del principio activo mejorando así la eficiencia en su uso agrícola

Agradecimientos: Se agradece el soporte financiero del CONICET, Agencia I+D+i (PICT Start up 2020-0023) y de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP).

Referencias

- [1] Yu, Wei Hua et al. 2013. "Adsorption of Proteins and Nucleic Acids on Clay Minerals and Their Interactions: A Review." *Applied Clay Science* 80–81: 443–52. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131713001683>.
- [3] Ding, Pingtao, and Yuli Ding. 2020. "Stories of Salicylic Acid: A Plant Defense Hormone." *Trends in Plant Science* 25(6): 549–65. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1360138520300212>.
- [2] Evans, David G, and Xue Duan. 2006. "Preparation of Layered Double Hydroxides and Their Applications as Additives in Polymers, as Precursors to Magnetic Materials and in Biology and Medicine." *Chemical Communications* (5): 485–96.
- [4] Katiyar, Deepmala, A Hemantaranjan, and Bharti Singh. 2015. "Chitosan as a Promising Natural Compound to Enhance Potential Physiological Responses in Plant: A Review." *Indian Journal of Plant Physiology* 20(1): 1–9. <https://doi.org/10.1007/s40502-015-0139-6>.
- [5] Duhan, Joginder Singh et al. 2017. "Nanotechnology: The New Perspective in Precision Agriculture." *Biotechnology Reports* 15: 11–23. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215017X16301400#bib0400> (May 27, 2019).

EFECTO DE LA PRESENCIA DE UN CAMPO MAGNÉTICO EN LA INTERACCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS RECUBIERTAS DE BIOPOLÍMERO CON MODELOS DE MEMBRANA BIOLÓGICA

S.N. Moya Betancourt *^(1,2), **C.I. Cámara** ^(1,2), **A.V. Juárez** ⁽²⁾ y **J.S. Riva** ⁽²⁾

(1) INFIQC-CONICET, Departamento de Físicoquímica, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): sara.moyab@unc.edu.ar

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C3 Trabajos de investigación o desarrollo realizados en el marco de la ejecución de un posgrado.

Se ha informado que las nanopartículas magnéticas recubiertas de polisacáridos muestran aplicaciones potenciales en muchos campos biomédicos. En este trabajo, hemos estudiado las interacciones entre nanopartículas magnéticas (NPMs) de Fe_3O_4 funcionalizadas con (quitosano, CHI o dietilamino-etil dextrano, DEAE-D) con diferentes membranas celulares modelo mediante isoterma de Langmuir y mediciones de inserción, además se estudió el efecto de la presencia de un campo magnético en la incorporación de las NPMs sobre membranas celulares modelo.

Las nanopartículas magnéticas (NPMs) de magnetita (Fe_3O_4) presentan propiedades magnéticas muy interesantes como lo son su superparamagnetismo y alta susceptibilidad, pero además de esto, también presenta otras propiedades físicas únicas como su tamaño pequeño, estabilidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad entre muchas otras propiedades importantes [1, 2]. Estas nanopartículas presentan novedosas aplicaciones como en áreas médicas, como sistemas de administración dirigida de fármacos/genes e hipertermia magnética para el tratamiento de cáncer [3], entre otras. Pero para ser usadas en este tipo de aplicaciones deben encontrarse recubiertas con moléculas biocompatibles como polímeros [4]. Debido a esto, en el presente trabajo se propone estudiar el efecto del recubrimiento en las interacciones entre las NPMs y diferentes modelos de membrana empleando distintos tipos de fosfolípidos.

Se utilizó una ruta sintética de dos pasos para obtener las NPMs recubiertas. Durante el primer paso, se preparó Fe_3O_4 mediante el método de coprecipitación. Para obtener las NPMs recubiertas, se dispersaron las partículas en una solución acuosa de CHI o DEAE-D con agitación durante 12 hs. Una vez obtenidas las NPMs, se utilizó la balanza de Langmuir para estudiar la interacción de las NPMs con diferentes modelos de membrana celular, compuesta por un lípido aniónico llamado 1,2-diestearoil-sn-glicerol-3-fosfato (DSPA) y un lípido zwitteriónico llamado 1,2-diestearoil-sn-glicerol-3-fosfoetanolamina (DSPE). Las isoterma de presión superficial-área molecular se han obtenido utilizando una balanza Langmuir KSV (Mini-trough II, Helsinki - Finlandia), utilizando el método de Wilhelmy con una placa de platino. Los experimentos de incorporación se realizaron en una mini cuba de teflón con un área de superficie constante ($A = 15,8 \text{ cm}^2$).

Las NPMs resultantes tienen una morfología aproximadamente esférica, con un diámetro promedio de $12 \pm 4 \text{ nm}$, según las imágenes de TEM, Figura 1. (A), tienen un comportamiento superparamagnético con valores de magnetización de saturación de 79, 62 y $70 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ para las nanopartículas sin recubrir, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@CHI$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@DEAE-D$, respectivamente, Figura 1. (B) y la presencia del recubrimiento se corrobora mediante FTIR-ATR.

Se evaluó el efecto de la presión superficial inicial de la monocapa de fosfolípidos preformada para determinar la presión de inserción máxima (MIP) y la sinergia. Hemos descubierto que la fuerza impulsora de la inserción de NPMs recubiertas en monocapas lipídicas está determinada principalmente por la interacción electrostática. La caída en el pH de la subfase de 6,0 a 4,0 condujo a una mejora de incorporación alcanzando valores de MIP de 30 y 31 a 42 y 40 para $\text{Fe}_3\text{O}_4@CHI$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@DEAE-D$, respectivamente para la monocapa de fosfolípidos DSPA. Por otro lado, para DSPE, debido a su naturaleza zwitteriónica, la caída del pH no afecta los valores de MIP, como se muestra en la Figura 1. (C).

Además, los estudios indicaron que la presencia de un campo magnético induce un proceso de inserción mejorado de las NPMs en la monocapa preformada de DSPA, alcanzando valores de MIP de 42 para ambos tipos de partículas a pH 6,0, Figura 1. (C) y (D). Por otro lado, para el lípido DSPE no se observa

una incorporación mejorada, pero a través del cálculo de la velocidad máxima de incorporación, V_{MAX} , se determinó que la presencia del campo magnético si genera que la velocidad de incorporación de las NPMs aumente. Todo esto demuestra que es necesaria una interacción previa entre las NPMs y la monocapa preformada de fosfolípidos para mejorar el proceso de incorporación.

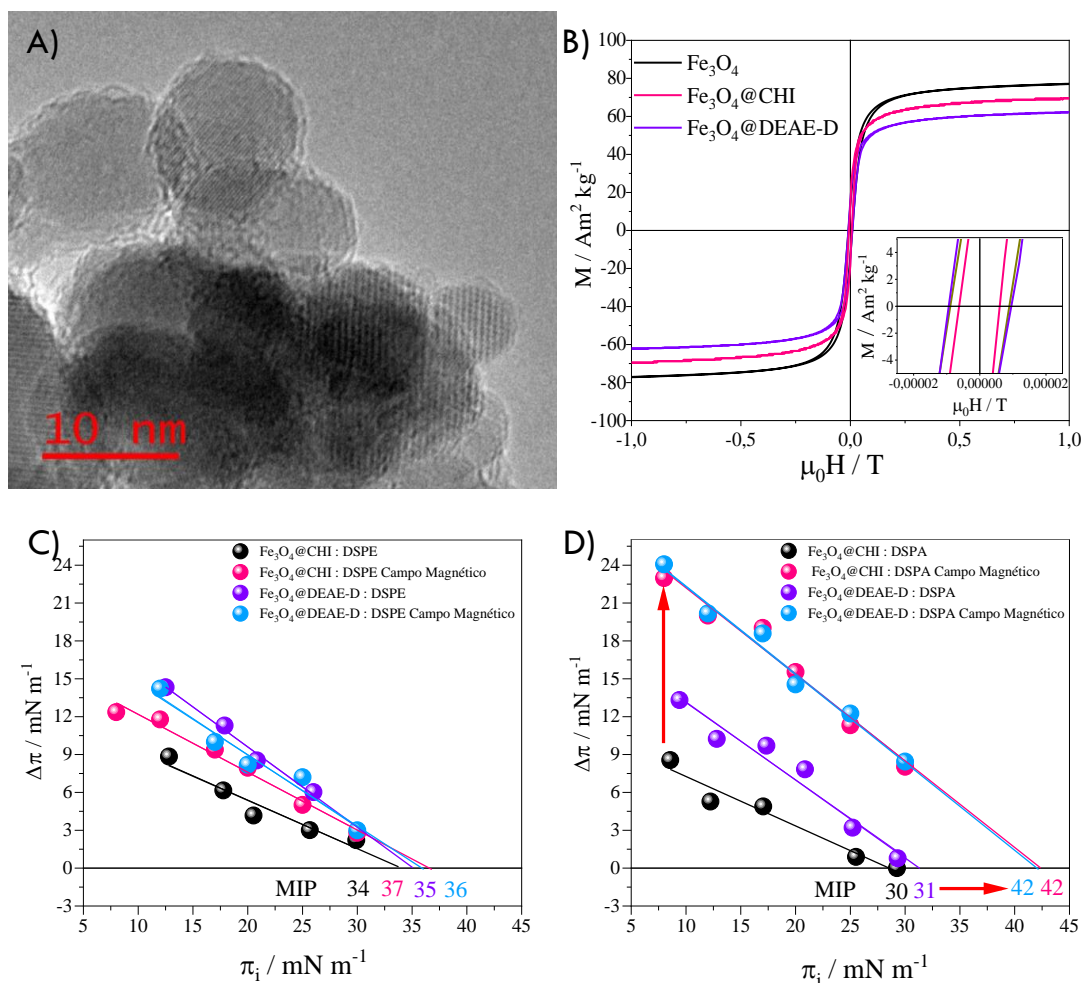


Figura 1. (A) Micrografía HRTEM de las NPMs de Fe₃O₄@CHI, (B) Ciclos de histéresis correspondientes a muestras de Fe₃O₄, Fe₃O₄@CHI y Fe₃O₄@DEAE-D. Recuadro: Zoom de la región de campo bajo, (C) Gráfico lineal del incremento en la presión superficial neta, $\Delta\pi$, en función de la presión superficial inicial, π_i , en presencia o ausencia de campo magnético para monocapas preformadas de DSPE y (D) DSPA. La intersección de la tangente x proporciona el valor MIP.

Agradecimientos: Se agradece el financiamiento a FONCYT y CONICET. Sara N. Moya agradece la beca doctoral a CONICET.

Referencias

- [1] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, H. Cong, Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Advances in colloid and Interface Science*, 281, 2020, 102165.
- [2] S. Shabestari, M. Farshbaf, A. Akbarzadeh, S. Davaran, Magnetic nanoparticles: preparation methods, applications in cancer diagnosis and cancer therapy, *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 45(1), 2017, 6-17.
- [3] L.S. Ganapathe, M.A. Mohamed, R. Mohamad Yunus, D.D. Berhanuddin, Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation. *Magnetochemistry*, 6(4), 2020, 68.
- [4] R.C. Popescu, E. Andronescu, A.A. Grumezescu, In vivo evaluation of Fe₃O₄ nanoparticles, *Rom. J. Morphol. Embryol*, 55(3), 2014, 1013-1018.



COMPARACIÓN TEÓRICA DE LA INTENSIDADES DE FOTOELECTRONES EXCITADOS POR RAYOS X EN NANOESTRUCTURAS MULTICAPAS CON DIFERENTES GEOMETRÍAS

M. Y. Paz⁽¹⁾, F. S. Gard^{*(1)}

(1) División Recubrimientos y Tribología, Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Av. Gral. Paz 1499 (B1650KNA), San Martín, Buenos Aires, Argentina

*autor de contacto: fsgard01@gmail.com

Tópico: T11 Nanomateriales. Categoría: C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

La espectroscopia de fotoemisión de rayos X es una técnica comúnmente utilizada para medir los espesores de capas finas en multicapas con diferentes geometrías. En este trabajo, se estudiaron muestras de doble capa compuestas por azufre (S) y óxido de silicio con diferentes espesores sobre oro en tres geometrías diferentes: películas delgadas sobre sustrato de oro, esferas compactas y cilindros compactos con núcleos de oro. Se compararon las intensidades de los picos principales de XPS de los elementos (S, O, Si, Au) para cada geometría, lo que permitió medir los espesores de las capas a partir de los datos experimentales.

La evaluación cuantitativa de los espectros de fotoemisión de rayos X es crucial para la caracterización de superficies de nano-estructuras. El conocimiento preciso de la química superficial de películas multicapas ultrafinas, nanopartículas y nanotubos es esencial para numerosas aplicaciones. Los datos de intensidad del XPS proporcionan información no solo sobre la composición química de las muestras, sino también sobre la topografía superficial de las mismas. Por tanto, se requiere un modelo geométrico adecuado para interpretar los espectros XPS de las nanoestructuras. La determinación precisa de los espesores de las capas es una parte crítica del análisis de nanoestructuras multicapas. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X de resolución angular (ARXPS) es una técnica no destructiva que proporciona información valiosa sobre películas multicapas ultrafinas. A partir de los datos ARXPS, es posible calcular el espesor y la profundidad de las capas ultrafinas y construir un perfil de profundidad de concentración. Esta técnica se basa en el hecho de que solo detecta los electrones emitidos dentro de una profundidad de aproximadamente 10 nm, dependiendo del material y la energía cinética del electrón medido. La ecuación central para calcular los espesores de las películas multicapas se basa en la ley de Beer-Lambert y fue desarrollada por Hill et al.[1].

$$d = -\lambda \cos \theta \ln \left(1 + \frac{I_o/S_o}{I_s/S_s} \right) \leftrightarrow \ln \left(1 + \frac{I_o/S_o}{I_s/S_s} \right) = -\frac{d}{\lambda \cos \theta}$$

Donde **d** es el espesor de la película, **λ** es la longitud de atenuación del electrón, **θ** es el ángulo de emisión medido con respecto a la superficie normal, **I_o** y **I_s** son las intensidades de las líneas seleccionadas de los elementos constituyentes en la película delgada y el sustrato, respectivamente. **S_o** y **S_s** son los factores de sensibilidad. Al graficar el lado izquierdo de la ecuación frente a **1/cosθ**, se obtiene una línea recta cuya pendiente es igual a **d/λ**. Sin embargo, este método no es aplicable para superficies curvas, ya que conduce a valores de espesores de las capas sobreestimados. En el caso de nano-partículas, tanto esféricas como cilíndricas, se pueden obtener los espesores de las capas ajustando los valores de intensidad medidos y calculados de las líneas seleccionadas de los elementos constituyentes tanto en las capas como en el núcleo.

En el presente estudio, se utilizó el programa XPS MultiQuant [2, 3] para simular las intensidades de los elementos en una serie de nano-estructuras de S/SiO₂ sobre Au con diferentes espesores y geometrías, como se detalla en la Tabla 1. A partir de un modelo que depende de los espesores de las capas, de las geometrías de las muestras, y de la composición química predicha de la muestra, se obtuvieron valores de intensidades de fotoelectrones integrados. Luego, estas intensidades calculadas de los electrones emitidos

se compararon con las medidas experimentales para obtener los espesores de las capas de las muestras reales.

En la Tabla 1 se presentan las intensidades seleccionadas calculadas de los electrones emitidos, $\theta=45C$, por los elementos constituyentes de las muestras, a saber, S2p, Si2p y Au4f, normalizadas a la intensidad de O1s. También se indican las geometrías de las muestras y los espesores de las capas correspondientes. Los gráficos de barras de las intensidades calculadas de los electrones normalizadas de cada geometría se muestran en la Figura 1.

Cuando la muestra no es plana, el espesor efectivo de las capas (visto desde la dirección del analizador de electrones) varía a lo largo de la superficie, lo que produce un aumento significativo en altos ángulos de elevación. Para calcular la intensidad de los fotoelectrones que emergen de superficies curvas cubiertas por capas superiores, se utiliza un método similar al de las muestras planas. Sin embargo, las áreas con diferentes valores efectivos de espesor de capa deben calcularse por separado y ponderarse por un factor de corrección de geometría que tenga en cuenta las áreas proyectadas correspondientes a diferentes espesores. Los factores de corrección de la geometría son proporcionales a las áreas proyectadas de los segmentos (annuli) de la esfera. La sección transversal de un cilindro es idéntica a la de una esfera, pero las formas de las áreas superficiales proyectadas son rectángulos.

Geometría	Espesores de capas	I_O/I_O	I_S/I_O	I_{Si}/I_O	I_{Au}/I_O
Películas delgadas	S (1nm)/SiO ₂ (3nm)	1	0.19038	0.10764	0.46633
	S (1nm)/SiO ₂ (5nm)	1	0.14892	0.11254	0.14123
	S (1nm)/SiO ₂ (8nm)	1	0.12846	0.11588	0.02736
	S (1nm)/SiO ₂ (10nm)	1	0.12299	0.11688	0.00941
	S (1nm)/SiO ₂ (15nm)	1	0.11798	0.1179	6.65952E-4
Nano-esferico	S (1nm)/SiO ₂ (3nm)	1	0.28954	0.11775	0.1988
	S (1nm)/SiO ₂ (5nm)	1	0.24376	0.12173	0.03293
	S (1nm)/SiO ₂ (8nm)	1	0.22522	0.12381	0.00136
	S (1nm)/SiO ₂ (10nm)	1	0.22153	0.12434	9.78519E-5
	S (1nm)/SiO ₂ (15nm)	1	0.21935	0.1248	0
Nano-cilindro	S (1nm)/SiO ₂ (3nm)	1	0.24536	0.11454	0.24644
	S (1nm)/SiO ₂ (5nm)	1	0.20135	0.1189	0.04288
	S (1nm)/SiO ₂ (8nm)	1	0.18257	0.12114	0.00184
	S (1nm)/SiO ₂ (10nm)	1	0.1786	0.12171	1.32532E-4
	S (1nm)/SiO ₂ (15nm)	1	0.17617	0.12223	0

Tabla 1: Las intensidades de S2p, Si2p y Au4f normalizados a la intensidad de O1s de tres nano-estructuras diferentes (película delgada, esférica, cilíndrica), también se indica el espesor de las capas.

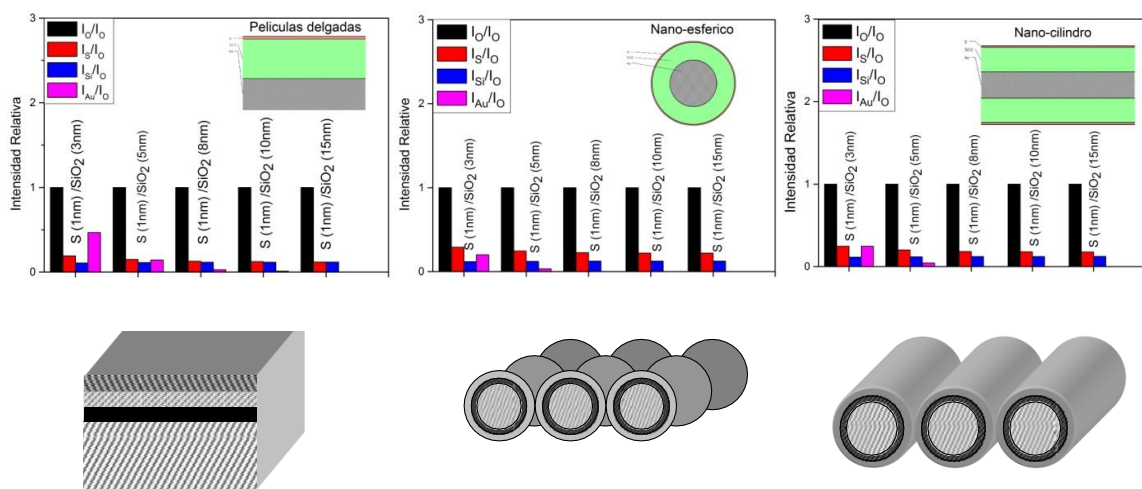


Figura 1: Los gráficos de barras de las intensidades calculadas de los electrones normalizadas de cada geometría, junto con sus representaciones visuales.

Los resultados obtenidos indican que la intensidad de los electrones Au4f emitidos desde el núcleo de Au disminuye significativamente en las nano-partículas esféricas y cilíndricas con una capa de SiO₂ de 5 nm, mientras que aún se detecta incluso para la capa de SiO₂ de hasta 10 nm. Esto claramente sugiere que el enfoque planar para medir los espesores de las capas de las nano-partículas curvas puede resultar en una sobreestimación de los espesores de las capas. Para ajustar los valores teóricos de intensidad a los datos normalizados de XPS, se lleva a cabo una iteración interactiva en la que se varían manualmente los valores teóricos de espesores de las capas. El objetivo es alcanzar un óptimo que sea adecuado para todos los elementos, minimizando la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores de intensidad relativos medidos y calculados. Además, es necesario tener en cuenta la sección transversal, la distribución angular y la transmisión del analizador para corregir los datos normalizados de XPS.

Referencias

- [1] J. M. Hill, D. G. Royce, C. S. Fadley, L. F. Wagner, and F. J. Grunthaner, "Properties of oxidized silicon as determined by angular-dependent X-ray photoelectron spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 2, pp. 225–231, 1976.
- [2] M. Mohai, "XPS MultiQuant: Multimodel XPS quantification software," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 8, pp. 828–832, 2004.
- [3] M. Mohai and I. Bertóti, "Calculation of layer thickness on nanotube surfaces from XPS intensity data," *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, no. 8, pp. 1130–1134, 2012.



RECUBRIMIENTOS NANOTUBULARES DE TiO₂ SINTETIZADOS POR OXIDACIÓN ANÓDICA SOBRE ANILLOS DE TITANIO GRADO 2

E. Pavón^{*(1)}, C. Schweikofski⁽¹⁾, A. Dwojak⁽¹⁾, H. Traid⁽¹⁾, M. Vera⁽¹⁾, C. Schvezov⁽¹⁾ y M. Litter⁽²⁾

(1) Instituto de Materiales de Misiones, IMAM (CONICET-UNaM), Félix de Azara 1552,(3300) Posadas, Misiones, Argentina

(2) Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental IIIA (CONICET-UNSAM), Escuela de Hábitat y Sostenibilidad, Universidad Nacional de General San Martín, Campus Miguelete, Av. 25 de Mayo y Francia, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): sabripavon10@gmail.com

Tópico: T11 Nanomateriales. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Se realizó la síntesis de recubrimientos nanotubulares de TiO₂ mediante el proceso de oxidación anódica, utilizando como sustrato un tubo de titanio comercial grado 2 con soldadura longitudinal. Para obtener las nanoestructuras, se empleó como electrolito una solución de NH₄F 0,27 M en etilenglicol y 3,5% v/v de agua, con refrigeración. Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido mostraron nanotubos con un diámetro interno de 85 nm, espesor de pared de 7 nm y longitud de 5 µm. Los difractogramas indicaron la presencia de la fase anatasa. La soldadura no tuvo influencia sobre las características del recubrimiento.

El creciente interés de la sociedad por la remediación de aguas contaminadas y una normativa ambiental más exigente han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías para la purificación de aguas y la transformación de contaminantes, como los denominados Procesos Avanzados de Oxidación/Reducción (PAOs/PARs) [1], los cuales se basan en la generación de radicales libres muy activos, principalmente el radical hidroxilo (HO^{*}). Uno de los PAOs/PARs más estudiados es la Fotocatálisis Heterogénea (FH), que se inicia cuando un semiconductor es expuesto a luz con una energía igual o superior a la de su *bandgap*, generando especies reactivas capaces de transformar los contaminantes [2].

El TiO₂ en fase cristalina anatasa es un semiconductor extensamente utilizado en el proceso FH para la descontaminación de aguas. Los sistemas que emplean nanopartículas de TiO₂ suspendidas en el agua a tratar han demostrado una eficiencia relativamente alta. Sin embargo, requieren la incorporación de una etapa costosa para separar y recuperar el catalizador durante el proceso de descontaminación. Esta etapa puede eliminarse mediante la inmovilización del TiO₂ sobre soportes.

La oxidación anódica de titanio es una de las técnicas más simples, versátiles y económicas para la síntesis de recubrimientos de TiO₂ inmovilizado. Esta metodología permite el crecimiento de una capa de óxido sobre un ánodo de titanio, mientras se mantiene un cátodo sumergido en un electrolito y se hace circular corriente continua entre ambos electrodos. Es posible obtener óxidos con una amplia gama de morfologías [3], incluyendo estructuras nanotubulares cuando se utilizan electrolitos que contienen fluoruros [4-6]. Estas estructuras, caracterizadas por su elevada área superficial, son deseables como fotocatalizadores, ya que la FH se basa en fenómenos de superficie.

En este trabajo, se presenta la obtención de recubrimientos nanotubulares de TiO₂ obtenidos mediante oxidación anódica. Para la síntesis de los catalizadores, se utilizó un tubo de titanio comercial grado 2 según ASTM B338 [7], con costura, diámetro externo de 31,75 mm y espesor de pared de 0,89 mm. Inicialmente, se cortaron manualmente con arco de sierra anillos de 20 mm de alto. Posteriormente, como preparación superficial del sustrato, se realizó un decapado químico con HF:HNO₃:H₂O 1:4:5 durante 2 min. Para la sujeción de los anillos durante la anodización se utilizó un alambre de titanio grado 5 (TiG5) de 1,14 mm de diámetro, que también fue sometido al decapado químico.

La oxidación anódica se realizó a temperatura ambiente, empleando una fuente de corriente continua (JMB). Se utilizó como cátodo una lámina de platino, ubicada en el centro del anillo de Ti (ánodo), sumergido en el electrolito con un baño de refrigeración (Figura 1). Como electrolito se utilizó una solución de NH₄F 0,27 M en etilenglicol y 3,5% v/v de agua. Se aplicaron 40 V durante 2 h. Luego de la anodización, se realizó un tratamiento térmico a 450 °C durante 2 h con rampa de 10 °C/min. Finalmente, los anillos

anodizados se limpiaron con detergente y agua, se rociaron con alcohol y secaron con aire caliente. Se sintetizaron 9 anillos en las mismas condiciones.

La morfología de los recubrimientos se observó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las micrografías se analizaron con el programa ImageJ para medir el diámetro, ancho de pared y longitud promedio de los nanotubos. Para determinar las fases cristalinas presentes, se utilizó difracción de rayos X con incidencia rasante de 1° (RIGAKU SmartLab SE).

Para evaluar la influencia del cordón de soldadura sobre las características de los nanotubos, se obtuvieron micrografías de dos sectores del anillo: sector soldadura y sector homogéneo. En la Figura 2, se presentan las micrografías en vista superior obtenidas en ambos sectores. Se puede apreciar que ambos sectores presentaron la misma morfología, con la presencia de estructuras nanotubulares, con anillos grises y centro negro, con un diámetro interior de 85 nm, paredes de 7 nm y 5 μm de longitud.

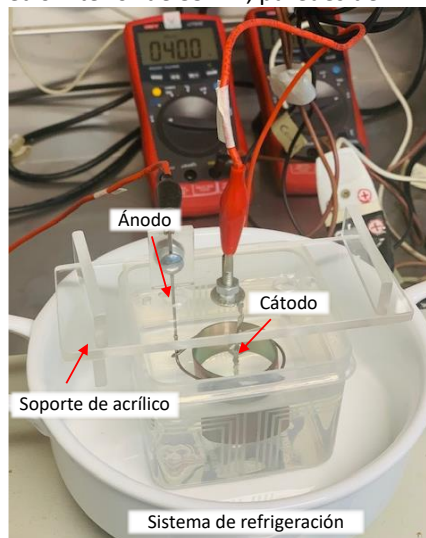


Figura 1: Celda electroquímica. Anodización de anillos de TiG2.

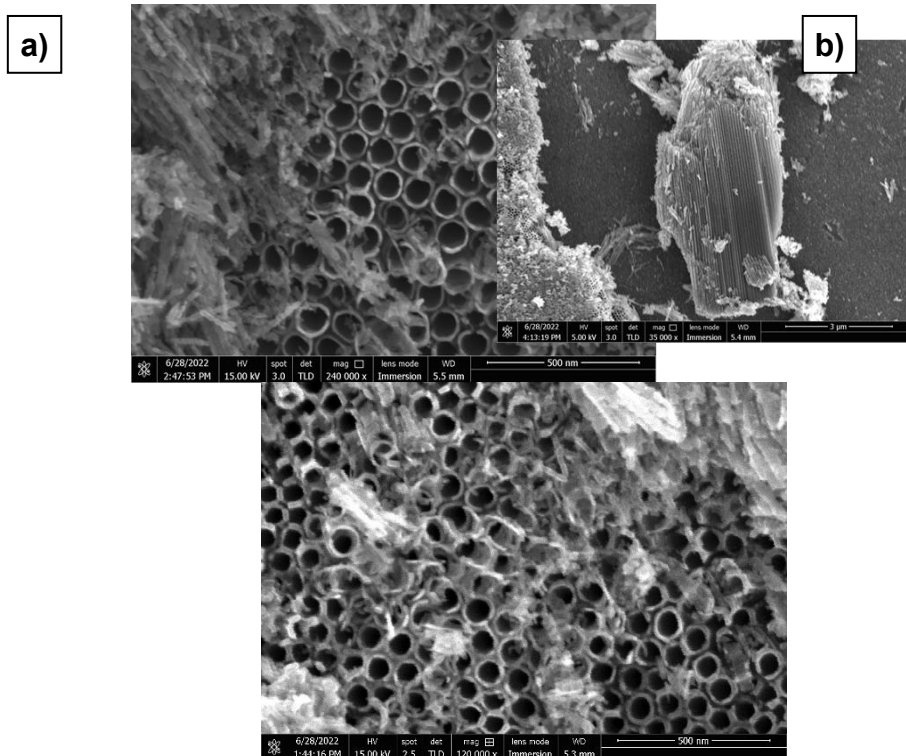


Figura 2: Micrografías MEB anillo. a) Sector homogéneo. B) Sector Soldadura

En la Figura 3, se presenta el difractograma del recubrimiento obtenido en el sector soldadura del anillo, que muestra únicamente picos característicos de la fase anatasa [8].

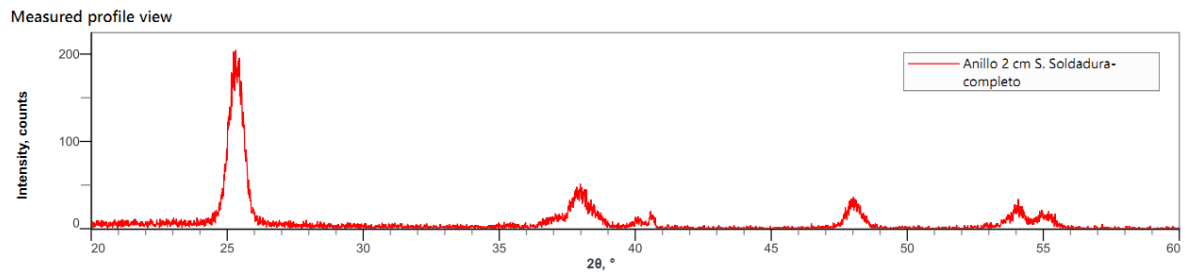


Figura 3: Difractograma del recubrimiento. Sector soldadura.

Se concluye que es posible obtener recubrimientos nanotubulares y cristalinos de TiO_2 de elevada área superficial mediante oxidación anódica de titanio de pureza comercial usando como electrolito solución NH_4F 0,27 M en etilenglicol y 3,5% v/v de agua. Los materiales podrían ser empleados como fotocatalizadores en reactores para el tratamiento de efluentes mediante fotocátalisis heterogénea.

Agradecimientos: A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el financiamiento (PICT 2017-2133).

Referencias

- [1] Litter, M. I., In Environmental photochemistry part II (2005) 325.
- [2] Braslavsky, S. E., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., Parmon, V. N., Serpone, N., Pure and Applied Chemistry, 83(4), (2011) 931.
- [3] Diamanti, M.V., Pedferri, M.P., Corros. Sci. 49 (2007) 939.
- [4] Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N., Schmuki, P., Small (2012) 1-31.
- [5] Dwojak, A. N., Vera, M. L., Traid, H. D., Maydana, M. F., Litter, M. I., Schvezov, C. E., Environ. Nanotech. Monitor. Manag. 16 (2021) 100537.
- [6] Vera, M. L., Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., Litter, M. I., Mater. Res. Bull., 97 (2018), 150.
- [7] ASTM B338 | Standard Specification for Seamless and Welded Titanium and Titanium Alloy Tubes for Condensers and Heat Exchangers.
- [8] Fang, D., Luo, Z., Huang, K., Lagoudas, D.C., Appl. Surf. Sci. 257, (2011) 6451.

Industria



SELECCIÓN DE ELEMENTOS DE EXAMEN EN LA CERTIFICACIÓN DE METALÓGRAFO/A DE LABORATORIO NIVEL 1

M. Arias⁽¹⁾, S. Aricó⁽²⁾, L. Lemos⁽¹⁾, N. Loureiro⁽³⁾, R. Montero⁽²⁾, L. Soria*⁽¹⁾, C. Spinosa⁽⁴⁾

(1) Área Certificación de Personas, Gerencia de Área Energía Nuclear, CNEA, C.A.C., Gral. Paz 1499, V. Maipú, Pcia. de Bs As, Argentina.

(2) Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, CNEA, C.A.C., Gral. Paz 1499, V. Maipú, Pcia. de Bs As, Argentina.

(3) División Celdas Calientes, Gerencia Ciclo de Combustible Nuclear, C. A.E., Cam. Real Presbítero González y Aragón 15, Ezeiza, Pcia. de Bs As.

(4) Gerencia Desarrollo, Ensayo y Gestión de Vida, Gerencia de Área Energía Nuclear, CNEA, C.A.C., Gral. Paz 1499, V. Maipú, Pcia. de Bs As, Argentina.

*Correo Electrónico: sandraludmilasoria@cnea.gob.ar

Tópico: T12Industria. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

Dentro de la CNEA funciona el Comité de Certificación de Personas que actualmente opera dos esquemas: Metalógrafo/a de Laboratorio de materiales ferrosos con dos alcances de producto y Metalógrafo/a de Réplica Microestructural. En el año 2023 se planifica la apertura de mesa de examen para la certificación de Nivel 1 del esquema Metalógrafo/a de Laboratorio ambos alcances. Para esto es necesaria la selección y caracterización de elementos de examen. Este trabajo describe la metodología empleada para caracterizar esos elementos en conformidad con la norma IRAM-ISO/IEC 17024:2013 “Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para los organismos que realizan certificación de personas”.

Introducción

Un esquema de certificación de competencias personales, es un tipo de esquema de evaluación de la conformidad para evaluar personas en una determinada actividad laboral. Se especifica en un documento que establece requisitos sobre competencia y, otros, relacionados con categorías de personas para ocupaciones o calificaciones específicas [1]. La certificación de competencias personales en nuestro país, tiene un importante antecedente en CNEA, con la construcción de la Central Nuclear Atucha 1 en la década del 70, alcanzando su máximo desarrollo y continuidad en el sector privado industrial y tecnológico. Ejemplos de esto, son las certificaciones de operadores de ensayos no destructivos y los inspectores de soldadura, a través de organismos de certificación acreditados por el Organismo Argentino de Acreditación [2]. Desde el año 2020 funciona en la Gerencia de Área Energía Nuclear, de la CNEA y bajo la dependencia del Departamento Gestión de la Calidad, un área de Certificación de Personas creado por Resolución Presidencial RESOL-2020-76-APN-CNEA#MEC [3] y operando en conformidad con la norma IRAM-ISO/IEC 17024:2013 “Evaluación de la Conformidad. Requisitos generales para los organismos que realizan certificación de personas”. El área de Certificación de Personas (CP) está compuesta por tres comités: Comité de Certificación de Personas (CCP), Comité de Esquema (CE) y Comité de Partes Interesadas (CPI), de acuerdo a la estructura organizacional que se muestra en la **Figura 1**.

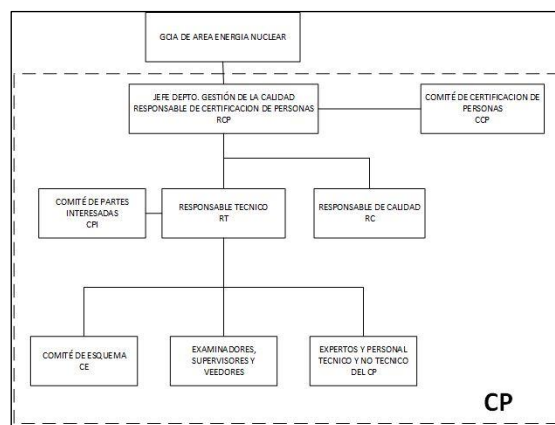


Figura 1.

El CE está conformado por el Responsable Técnico (RT), Expertos Técnicos (ET) calificados en el esquema que operan y Personal Técnico (PT) pertinente permanente o temporal, el cual cumple con los requisitos de confidencialidad y, si corresponde, de imparcialidad establecidos en el sistema de gestión de calidad (SGC) del CP implementado de manera completa en conformidad con la norma IRAM-ISO/IEC 17024:2013. Entre las responsabilidades del CE se encuentran desarrollar, validar y mantener los esquemas de certificación, elaborar bancos de preguntas de examen teórico y desarrollar otros elementos de examen adecuados a las competencias definidas en el esquema a evaluar, como, por ejemplo, probetas y/o materiales o muestras.

Actualmente en el CP y el CE se encuentran realizando actividades sobre el esquema:

- Metalógrafo/a de Laboratorio de Materiales Ferrosos (PQ-EN_CAL-CP-001- MDL-FE r.0) el cual se divide en dos sectores de producto: (A) Fundiciones de hierro y acero colado y (B) Productos de acero semielaborados o terminados mediante procesos de conformado plástico en frío (laminación, trefilación, estampado, corte, plegado, extrusión y embutido) y en caliente (forja, soldadura, laminación, trefilación).

Una persona puede aspirar a certificarse en este esquema mediante la presentación de una solicitud [4] y siempre que cumpla con los requisitos que establece el esquema, los cuales se definen en niveles de competencia. En el esquema los niveles de competencia establecidos son tres: Nivel 1, Nivel 2 y Nivel 3, los cuales permiten desempeñar las tareas y/o funciones de acuerdo a un grado de conocimiento. Cuando la persona presenta la solicitud, en el CP se debe iniciar el proceso de certificación [5] habiendo publicado sin solicitud previa, el llamado a mesa de examen.

Para el segundo semestre de 2023 en el CP está previsto planificar el llamado a mesa de examen para Nivel 1 del esquema Metalógrafo/a de Laboratorio de Materiales Ferrosos (PQ-EN_CAL-CP-001- MDL-FE r.0). Una de las actividades del CE es el diseño y caracterización de los elementos de examen para la etapa de evaluación práctica.

Desarrollo

En el diseño del examen se implementan metodologías robustas, objetivas y sistemáticas, que permiten establecer conformidad entre el desempeño del candidato/a con las competencias, las tareas/funciones y el grado de conocimiento del nivel al que se postula. A su vez para dar cumplimiento a los requisitos de la norma IRAM-ISO/IEC 17024:2013 el diseño del examen debe garantizar fiabilidad por lo que la caracterización de los elementos de examen, que son materiales ferrosos de acuerdo a los alcances (A) y (B) del esquema, debe realizarse bajo el cumplimiento del SGC del CP, las normas y guías establecidas [6], considerando la utilización de técnicas analíticas y métodos de ensayo que permitan asegurar materiales de examen confiables.

Los elementos de examen deben ser cuidadosamente seleccionados para que permitan evaluar completa y solamente las competencias alcanzadas por el esquema. Es decir, deben brindar evidencias pertinentes que aseguren que el candidato examinado es capaz de efectuar las tareas propias de la ocupación alcanzando los resultados esperados. En estos aspectos es imprescindible el juicio de los expertos, así como el profundo conocimiento del esquema en cuestión. Por ejemplo, cada banco de preguntas de examen teórico debe ser evaluado y aprobado por el CE. Respecto a las probetas, muestras de materiales y otros elementos de examen similares, el CE debe seleccionarlos, dentro del alcance del esquema, y realizar una caracterización físico-químico-metalúrgica mediante técnicas y criterios establecidos de manera documentada a través de instrucciones y procedimientos predefinidos que también pasan por la aceptación de dicho comité. Cada elemento de examen tendrá un legajo asociado el cual debe estar firmado por un ET calificado y contiene los registros de todos los ensayos, pruebas, inspecciones y otras evaluaciones que se realicen, según corresponda, además del acta de aprobación del CE. Una vez que el CE aprueba el uso del elemento de examen, ya puede ser liberado para su utilización.

Este trabajo describirá cómo el Personal Técnico, bajo supervisión de los expertos técnicos que integran el CE, desarrolla un tipo de elemento de examen para la etapa práctica del examen de certificación para Metalógrafo/a de Laboratorio Nivel 1 alcances (A) y (B). Se identificarán las técnicas y/o métodos seleccionados para su elaboración y caracterización, como, por ejemplo, análisis de composición química, inspección visual, ensayo de dureza y ensayo metalográfico.

Conclusiones

El primer llamado a mesa de examen se llevará a cabo en la semana del 11 al 15 de septiembre, por lo que para proteger la integridad del examen y mantener la seguridad y confidencialidad, se evitó proporcionar información detallada sobre los elementos de examen, asegurando así un ambiente de evaluación justo y transparente para todos los candidatos/as.

Para el examen teórico se desarrollaron 8 bancos de preguntas, buscando un enfoque integral en la evaluación de los candidatos. La creación de 4 bancos de preguntas generales y 4 específicos para cada alcance asegura que se evalúen tanto conocimientos fundamentales como habilidades especializadas requeridas para la certificación en el esquema Metalógrafo/a de Laboratorio Nivel 1.

En cuanto al examen práctico se desarrollaron 7 probetas que abarcan una diversidad de materiales ferrosos para garantizar que el examen práctico refleje de forma realista los diversos materiales que un/a Metalógrafo/a puede encontrar en la industria y el campo laboral. La caracterización de estas probetas incluyó análisis químicos para determinar el porcentaje en peso de carbono y los principales aleantes, ensayos de dureza y la caracterización metalográfica que barre las competencias establecidas en el esquema.

Referencias:

- [1] CASCO-Guía sobre ISO/IEC 17024 “Cómo desarrollar esquemas para la certificación de personas”. (Guía)
- [2] <https://www.iram.org.ar/sector/energia-mineria/>; <https://www.inti.gob.ar/areas/servicios-regulados/certificaciones/organismo-de-certificacion> (Enlaces a sitios Web)
- [3] [Certificación de personas | Argentina.gob.ar](https://www.argentina.gob.ar/cac). (Enlace a sitio Web)
- [4] FO-EN_CAL-CP-006-MDL-FE Rev.: 0 SOLICITUD DE CERTIFICACION METALOGRAFO/FA DE LABORATORIO DE MATERIALES FERROSOS. <https://www.argentina.gob.ar/cnea/cac/laboratorios-e-instalaciones/certificacion-de-competencias-personales/certificacion-de-0> (Enlace a sitio Web)
- [5] chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/cnea-gaen-descripcion_de_proceso_certificacion_personal.pdf (Enlace a sitio Web)
- [6] chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/cnea-cac-bibliografia_laboratorio.pdf (Enlace a sitio Web).



ESTUDIO DEL EFECTO EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y REOLÓGICAS AL EMPLEAR RESIDUOS POST INDUSTRIALES EN LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS COMÚNMENTE UTILIZADAS EN MEMBRANAS ASFÁLTICAS

Daniela. Da Costa ^{*(1,3)}, **Federico. Zarate** ⁽²⁾, **2 María E. Hormaiztegui** ⁽³⁾, **Gerardo. Botasso** ⁽⁴⁾ y **Frederico. Roschttardt** ⁽⁴⁾

- (1) Megaflex Saint Gobain, Planta industrial de membranas y productos asfálticos, Luis María Drago 1760. Parque industrial Burzaco, Buenos Aires, Argentina.
- (2) Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), CONICET SANTA FE, Dr. Alberto Cassano, Santa Fe, Argentina.
- (3) Centro de Investigaciones y desarrollo en Ciencias y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, 1900, Buenos Aires, Argentina
- (4) Centro de Investigaciones Viales (LEMAC), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, Av. del Petróleo Argentino. Berisso, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: dverodch@gmail.com

Tópico: T12 Industrias. **Categoría:** C3

La reincorporación de los residuos en la cadena de valor actualmente es un desafío para las industrias, donde existe el paradigma del modelo lineal basado en adquirir, fabricar y descartar, por lo que incorporar desechos exige una reevaluación de los modelos productivos en pro de optimizar el uso de recursos valiosos y finitos que permita por medio del modelo de circularidad minimizar la necesidad de recursos nuevos, reduciendo así el impacto ambiental. Finalmente, el propósito de este trabajo es garantizar que las propiedades finales del producto utilizando material de descarte sean sostenibles en los procesos industriales.

A finales de los años 70 se dieron los primeros pasos hacia lo que hoy se conoce como Economía circular, la misma está inspirada en el modelo cíclico de la naturaleza donde nada es desperdicio. Este concepto de economía circular se conoce con las 4 R: reducir, reparar, reutilizar o reciclar [1]. La búsqueda de políticas y procesos cada vez más amigables con el ambiente, han inspirado a este trabajo donde reciclar y reutilizar residuos post industriales (RPI) los cuales se generan durante el proceso de fabricación de membranas asfálticas son el eje principal en aras de formular y elaborar membranas asfálticas con un desempeño igual o superior de los productos estándar de hoy en día. Los materiales escogidos para el estudio fueron base asfáltica (ligante A), asfalto oxidado (AO). Como modificadores de asfalto se seleccionó polietileno reciclado (PER) y residuo de membrana asfáltica (RMA) ambos considerados desechos post industriales. Se caracterizarán mediante los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía infrarroja (IR) y reómetro dinámico (DSR) para medir los cambios que producen la adición de estos materiales de descarte comparando con la fórmula estándar de asfalto oxidado (AO) esto con el fin de evaluar desde los cambios térmicos, químicos y reológicos de las fórmulas cabe destacar que parte experimental sigue en estudio, tal como ciertos aspectos reológicos y de envejecimiento. Por otro lado, a nivel industrial se hicieron las mediciones básicas industriales de las mezclas, las cuales fueron, punto de ablandamiento, penetración y viscosidad dinámica. Las propiedades básicas de los asfaltos (tabla 1) empleados se muestran a continuación:

Asfaltos	Ablandamiento (°C)	Penetración (dmm)
Ligante A	36	276
AO	76	40

Tabla 1. Propiedades básicas de los ligantes y asfaltos modificados estándares para elaboración de membrana según norma IRAM [2,3].

En el proceso de formulación se usaron diferentes porcentajes de material reciclado, en el caso del PER se estudió 4, 6 y 8% agregados en el ligante A. En el caso del RMA y RAD 3, 7%, en la tabla 2 se ilustran los hallazgos encontrados y la comparación con el estándar.

Formula	P.A (°C)	P.P (dmm)
Ligante A + 4% PER	72	116
Ligante A + 6% PER	84	55
Ligante A + 8% PER	108	32
AO + 3% RMA	78	33
AO + 7% RMA	80	15
Formula estándar AO	76	40

Tabla 2. Propiedades básicas de las mezclas con residuos y las mezclas estándar para cada caso según norma IRAM [2,3].

Por otro lado, un ensayo de valor para la industria es la viscosidad para saber si tienen valores de procesamiento adecuados para la planta, de las mezclas antes mencionadas estos fueron los resultados ver grafica 1

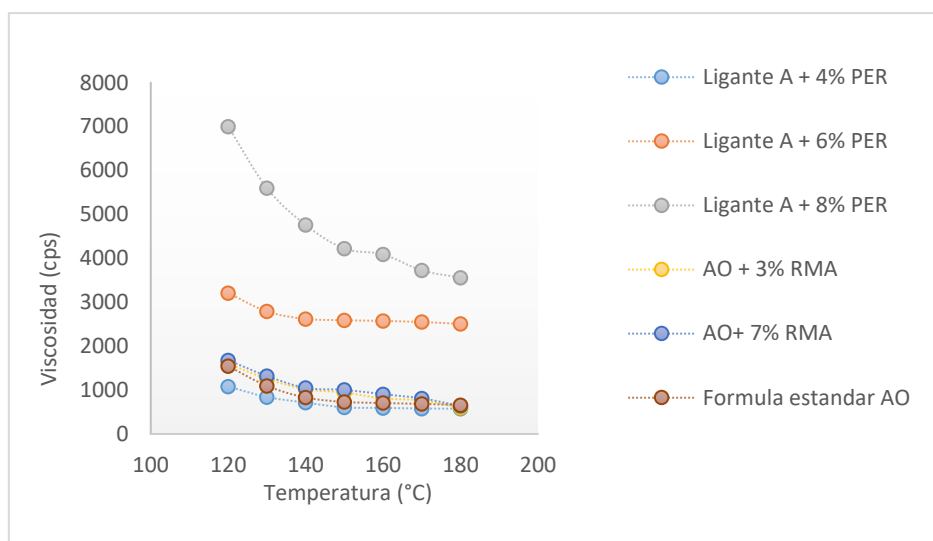


Gráfico 1. Viscosidad en función de la temperatura para las mezclas y la formula estándar AO según norma ASTM [4].

Se puede concluir que las mezclas con 4% de PER, 3 y 7% RMA puede ser funcionales para proceso productivo, ya que los cambios de viscosidad no están lejos de la formulación estándar AO que hoy en día se fabrica en planta.

Para complementar la investigación se están estudiando los DSC de cada mezcla, la reología y la espectroscopia infrarroja con el fin de amplificar el conocimiento industrial, dar valor agregado al estudio y entender los efectos de la adición de reciclado desde otro punto de vista más investigativo. Ya con los resultados preliminares solo se tendría que evaluar la factibilidad con los equipos actuales para cargar, mezclar y procesar las nuevas fórmulas, además de ajustar el costo de la mezcla con el agregado material de relleno que ya se emplea en las fórmulas actuales y estimar con si existe un potencial beneficio económico adicional a de la calidad o el ambiental como objetivo de la investigación.

[1] Luis M. Jiménez, Elena. Pérez, Antonio. Valero, Alicia. Valero, Emilio. Cerdá, Francisco J. Sanz, Julia. Martínez, Agustín. Molina, Jordi. Morato, Nicola. Tollín, Brent. Villanueva, Begoña. De Benito, Economía circular-espiral: transición hacia un metabolismo económico cerrado, 2019, 25. (Libro)

[2] Instituto Argentino de normalización y certificación IRAM, 2011, Determinación del punto de ablandamiento método del anillo y la esfera, IRAM 6841. (Norma)

[3] Instituto Argentino de normalización y certificación IRAM, 2004, Determinación de la penetración utilizando un penetrómetro de aguja, IRAM 6576. (Norma)

[4] Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM), Determinación de la viscosidad de asfaltos a altas temperaturas usando un viscosímetro rotacional, 2002, ASTM D4402.

DISEÑO DE PROCESO DE TRATAMIENTO DE RESIDUO DE ACERÍA

M. Doldán^{* (1)}, M. Duarte-Guigou⁽²⁾, G. Pereira⁽²⁾ y M. Ohanian⁽¹⁾

(1) Instituto de Ingeniería Química, Universidad de la República, Julio Herrera y Reissig 565, Montevideo, Uruguay

(2) Viento Sur Ingeniería, Nueva Helvecia, Colonia, Uruguay

mdoldan@fing.edu.uy

Tópico: T12 Industria **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

En el presente trabajo se diseña un proceso industrial de tratamiento de residuo de horno de arco eléctrico, rico en cinc y plomo. Se estudia la recuperación de metales mediante hidrometalurgia, seguida de un proceso de electrólisis. El proceso propuesto genera un residuo final (lodo remanente) con Zn y Pb que debe estabilizarse para su disposición. Las diferentes alternativas de proceso son evaluadas en base a criterios económicos, ambientales y técnicos.

El Polvo de Horno de Arco Eléctrico (*Electric Arc Furnace Dust*, EAFD) es un residuo generado en acerías. El EAFD es recogido como material particulado en el sistema de tratamiento de emisiones gaseosas. Presenta como componentes mayoritarios al Fe y Zn. El alto contenido de Zn se puede explicar debido al reciclaje de chatarra de acero galvanizado, siendo éste el principal producto a valorizar de dicho residuo. Asimismo, se encuentran presentes, pero en concentraciones menores: Pb, Al, Mn, Cr, Mg, Ni, Cu y Cd. Los metales pesados, principalmente Pb y Cd, presentes en el EAFD propician su clasificación como residuo peligroso, aumentando notablemente los costos de su disposición [1]. A nivel global, las alternativas de tratamiento del EAFD incluyen procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos. El proceso pirometalúrgico implica la utilización de una atmósfera reductora y alta temperatura, es energéticamente intensivo y económicamente viable a gran escala de producción. El proceso hidrometalúrgico es adaptable a una menor escala de producción debido a la menor inversión inicial y al menor uso de energía. Incluye etapas en serie, con pasos intermedios de separación y corrientes de reciclaje para minimizar los costos de insumos químicos y de energía [2]. Debido a la escala de producción de la planta analizada, se descarta la vía pirometalúrgica. Se diseña un proceso industrial que consta de una primera etapa de disolución, la cual tiene el objetivo de solubilizar el Zn, con una segunda etapa en serie, que consta de una electrólisis en serie donde el Zn es recuperado sobre el electrodo, obteniendo así un producto comercializable.

Para caracterizar el residuo, se genera una muestra compuesta a partir de la extracción semanal de residuo por un período total de 2 meses. Se determina la composición química elemental mediante Fluorescencia de Rayos X (*X-ray fluorescence*, XRF)- Thermo Scientific XL2-, así como también se estudió la morfología mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscope, SEM)-Jeol jsm 5900 LV- y su relación con la composición química mediante la utilización de la microsonda espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Además, se determinan los compuestos presentes mediante Difracción de Rayos X (X-ray diffraction, XRD)- difractor de polvo Rigaku Miniflex, CuK α , a 40 KV, 15 mA, paso 0,02deg y 20deg/min. Para la etapa de disolución se ensayan, a escala laboratorio, las condiciones de operación. Para la etapa de electrólisis, se evalúa la eficiencia de corriente utilizando una densidad de corriente de 10 A/cm² por un tiempo de 900s, así como también la composición química del depósito obtenido mediante XRF. Se realizan ensayos de barrido de corriente potencial utilizando la interfase Gamry- Reference 600+ como fuente de voltaje con una velocidad de barrido de 1 mV/s. En una etapa posterior se evalúa la obtención de cinc de mayor pureza, a partir del agregado de Na₂S previo a la etapa electrolítica o la electrólisis a diferentes potenciales de deposición. A partir de la evaluación de la variabilidad del EAFD y la producción requerida, se establece si la operación debe realizarse -a escala industrial- por lotes o en forma continua. Por otra parte, se evalúa cuál de los procesos propuestos era más rentable económicamente.

El residuo contiene 20% de Fe, 35 % de Zn y 3% de Pb. Mediante SEM no se establece relación entre la morfología de éste y su composición química. Para la etapa de disolución se evalúa el empleo de medio básico (3,5 g NaOH/g polvo), así como también medio ácido (H₂SO₄ pH=3). Debido a las propiedades anfóteras del Zn y el Pb, la primera opción solubiliza ambos metales (90 % de eficiencia para la disolución de Zn), por lo que, en la etapa posterior de electrólisis, se obtiene un depósito de Zn con presencia de Pb. Por otro lado, en medio ácido, no se solubiliza Pb, pero sí Fe. Siendo el Fe el compuesto mayoritario en el residuo original, se obtiene un depósito durante la electrólisis de pureza considerablemente menor que

el obtenido utilizando medio básico. Se realiza un barrido de corriente potencial a la muestra problema y a un patrón de óxido de Zn (ZnO), ambos en medio básico, cuyos resultados se presentan en la Figura 1.

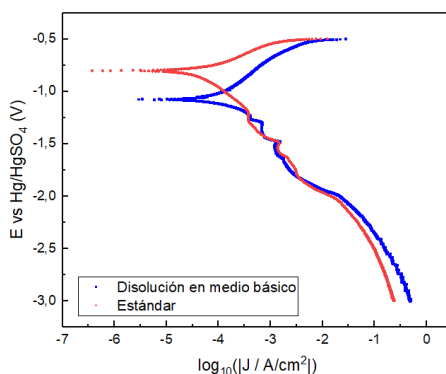
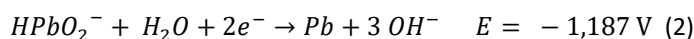
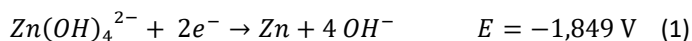


Figura 1: Barrido corriente – potencial para la solución producto de la disolución en medio básico y una solución patrón de ZnO.



El gráfico obtenido cuenta con dos picos: uno a -1,3 V aproximadamente, correspondiente a la deposición del Pb y otro a -2,0 V correspondiente a la deposición de Zn. Con el objetivo de lograr un depósito más puro en Zn, se propone realizar una primera instancia de deposición de Pb a potencial constante con una subsiguiente deposición de Zn a corrientes altas. Por otro lado, se evaluó la precipitación de Pb selectiva con el agregado de Na₂S en una relación de 1,7 mol Na₂S /mol Pb, previo a la etapa de electrólisis. La composición química de los depósitos obtenidos luego de aplicar cada posible alternativa se presenta en la Tabla 1.

Alternativa de procesamiento	Zn [%m/m]	Pb [%m/m]
Disolución en medio básico – Electrodeposición a corriente alta	88,0	12,0
Disolución en medio básico – Electrodeposición potencioestática- Electrodeposición a corriente alta	98,0	1,20
Disolución en medio básico –Precipitación con Na ₂ S - Electrodeposición a corriente alta	97,4	2,61
Disolución en medio ácido – Electrodeposición a corriente alta	18,0	<0,05

Tabla 1: Composición química del depósito obtenido para diferentes procesamientos realizados

Las diferentes alternativas de procesamiento dan lugar a variadas calidades y cantidades de productos obtenidos, con costos de reactivos químicos y consumos energéticos diferentes. Se plantea el reúso de los flujos de reactivos y el intercambio de calor entre corrientes para maximizar la ganancia del proceso. Para el residuo sólido producto de la etapa de disolución, dado su alto contenido en hierro, se propone su reúso en el horno de arco eléctrico con una previa etapa de secado. Otra posible alternativa es su estabilización en una matriz geopolimérica. Producto de la capacidad de esta clase de matrices de inmovilizar metales, la inclusión del residuo en esta baja la peligrosidad del residuo, recategorizándolo y por tanto disminuyendo el costo de su disposición final. Por otra parte, debido a las excelentes propiedades mecánicas de los geopolímeros, el residuo estabilizado puede dar lugar a producto comercializable. La solución de hidróxido de sodio utilizada en la etapa de disolución, luego de la electrólisis, presenta alta concentración de hidróxido de sodio por lo que se propone retornarla a la etapa de disolución, reponiendo únicamente el hidróxido de sodio consumido en el proceso previo. En el presente proyecto se tratan 1200 ton/año de un residuo relativamente constante, utilizando pocas materias primas, por lo que un proceso continuo parece ser el más indicado. Con el fin de realizar el diseño químico del proceso, se plantea el costo de cada alternativa de procesamiento.

La alternativa que maximiza la productividad económica del proceso incluye una etapa de disolución en medio básico, la electrodeposición selectiva cinc y plomo y el reúso de la corriente rica en hierro, así como también la de la solución concentrada en hidróxido de sodio. El diagrama de flujo del proceso propuesto se presenta en la Figura 2.

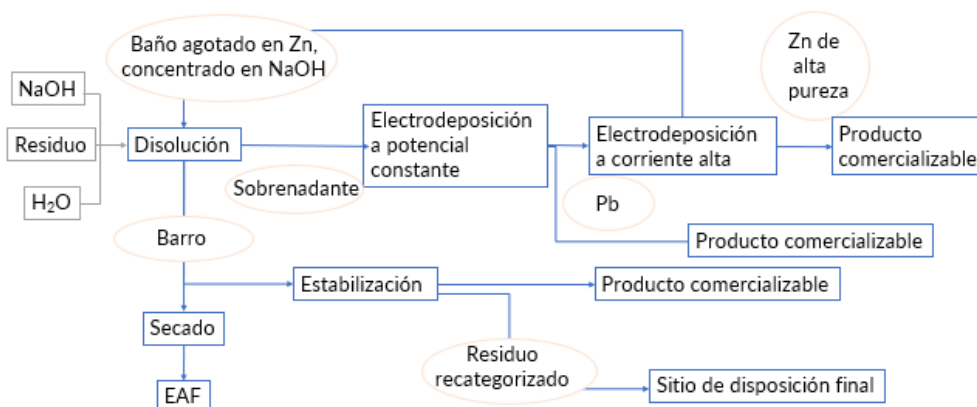


Figura 2: Diagrama de flujo del proceso propuesto

Referencias

- [1] Walburga Keglevich de Buzin, P. J.; Heck, N. C.; Faria Vilela, A. C.; J. Mater. Res. Technol., 2017, 194-202.
- [2] Winand, R.; Modern Electroplating, Schlesinger; ISBN 978-0-470-16778-6, John Wiley and Sons: New Jersey, 2010; pp. 285-308.

Corrosión y Degradación





CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UNIONES SOLDADAS DE ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO PARA INDUSTRIA ALIMENTICIA



F.N. Gómez *^(1,2), **P.M. Altamirano** ⁽¹⁾, **M.E. Peralta** ⁽³⁾ y **H.I. Pérez** ⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería, Dirección de Materiales Avanzados, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Av. Gral. Paz 5445, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(2) Instituto de Tecnología e Ingeniería, Universidad Nacional de Hurlingham, Av. Vergara 2222, Hurlingham, Buenos Aires, Argentina.

(3) Departamento de Validación de Equipos y Componentes, Dirección Técnica Centro Litoral, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Ruta Nac. NC34 - km 227,6, Rafaela, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico: fiamma.gomez@estudiantes.unahur.edu.ar

Tópico: T13 Corrosión y degradación. **Categoría:** C2 Trabajo de investigación o desarrollo de fin de carrera de grado.

Se realizó la caracterización de uniones soldadas por proceso GTAW de acero inoxidable AISI 304L, grado higiénico utilizado en industria alimenticia; por métodos electroquímicos, microscopía óptica y electrónica. Se evaluaron tres calidades de proceso diferentes, para estudiar la influencia de los óxidos coloreados en la resistencia a la corrosión del material.

Los aceros inoxidables son el material más utilizado para la construcción de equipos en las industrias de alimentos y bebidas, principalmente debido a su alta resistencia a la corrosión y la facilidad de limpieza para garantizar las condiciones de higiene necesarias. [1]

Los aceros inoxidables se pueden clasificar en austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex y endurecibles por precipitación. [1] Los austeníticos son los más ampliamente utilizados, representando aproximadamente el 75% de la producción mundial de aceros inoxidables. [2]

Son vastamente empleados debido a su buena combinación de propiedades tales como maquinabilidad, resistencia mecánica y a la corrosión [3]. Sin embargo, estos aceros pueden presentar problemas cuando se someten a temperaturas en el rango de los 480 a 815°C, durante los procesos de soldadura o por condiciones de servicio. En dichas temperaturas se puede generar una microestructura susceptible a procesos de corrosión intergranular, debido a la formación de carburos de cromo que precipitan y se localizan preferencialmente en los bordes de grano (proceso de sensibilización). Esto genera una deficiencia significativa de cromo en los alrededores de los carburos precipitados, que disminuye la resistencia de la capa pasiva en estas zonas. [4]

Por otro lado, durante un proceso de soldadura, se pueden formar óxidos superficiales coloreados, con diferente composición y espesor, según la temperatura que se alcance, el tiempo que dure el proceso, la composición del gas de respaldo y su caudal.

Actualmente se utiliza una guía visual con los distintos niveles de coloración como criterio de aceptación, que indica la relación entre la coloración y la cantidad de ppm de oxígeno presentes en el gas de respaldo. [5]

En general, la corrosividad de los productos alimenticios es menor que la de otros productos químicos; sin embargo, pueden presentar características corrosivas. Los factores que se atribuyen a la corrosividad de los alimentos y bebidas incluyen ácidos orgánicos con pH bajo, cloruro de sodio de moderada a alta concentración y la alta temperatura a la que se procesan algunos alimentos. [1]

Por los requerimientos de higiene en estos equipos, es necesario un buen proceso de fabricación, que permita la formación de una adecuada capa pasiva en el material, para luego poder garantizar la limpieza y sanitización de los mismos. [1]

En este trabajo se estudia la influencia de los óxidos coloreados en la resistencia a la corrosión del material. Para esto se fabricaron probetas soldadas por GTAW manual de caño de acero inoxidable tipo AISI 304L, generando tres condiciones finales diferentes (**Figura 1**), variando los parámetros operativos (gas de respaldo), para reproducir calidades típicas que se observan en la industria de fabricación de equipamientos.

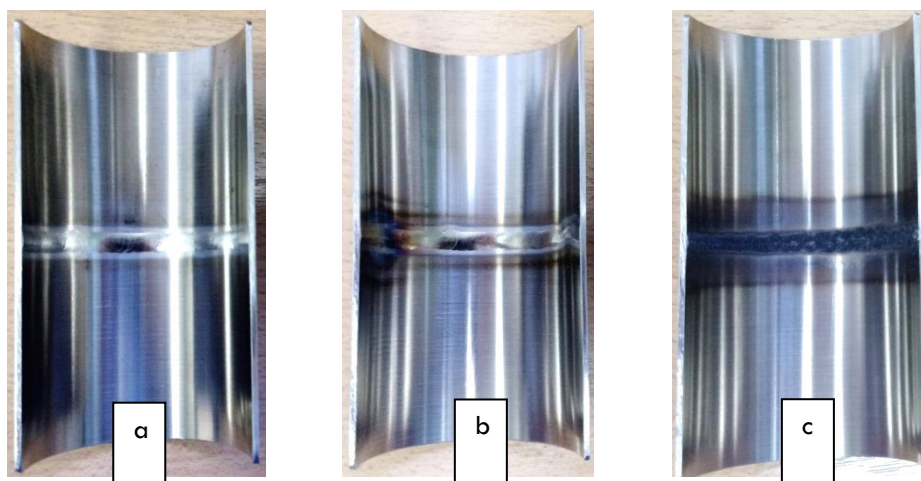


Figura 1: a) Buena. b) Intermedia. c) Mala.

Se efectuaron medidas electroquímicas de curvas de polarización potenciodinámicas (CPC) y de reactivación potenciocinética electroquímica de lazo doble (DL-EPR), para caracterizar la resistencia a la corrosión de las diferentes probetas obtenidas. Se realizó la caracterización microestructural mediante metalografía con observación por microscopía óptica y electrónica.

Estos resultados permitirán determinar la calidad de los componentes fabricados actualmente y evaluar la posibilidad de efectuar tratamientos superficiales para mejorar la resistencia a la corrosión, con el objetivo final de mejorar la calidad de los productos y disminuir la necesidad de reprocesamiento o refabricación de los mismos.

En las CPC se observó un comportamiento activo en las ZAC interior as-weld, sin evidencias de una capa pasiva protectora (Figura 2a). Los índices obtenidos a partir de la relación de corrientes I_r/I_a de las curvas DL-EPR presentan valores acordes a un material sensibilizado (Figura 2b). Sin embargo, por metalografía no se detectó la presencia de carburos en los bordes de grano. Se aprecia también que los índices obtenidos en cada ciclo van disminuyendo, siendo esto más notorio en las probetas Malas.

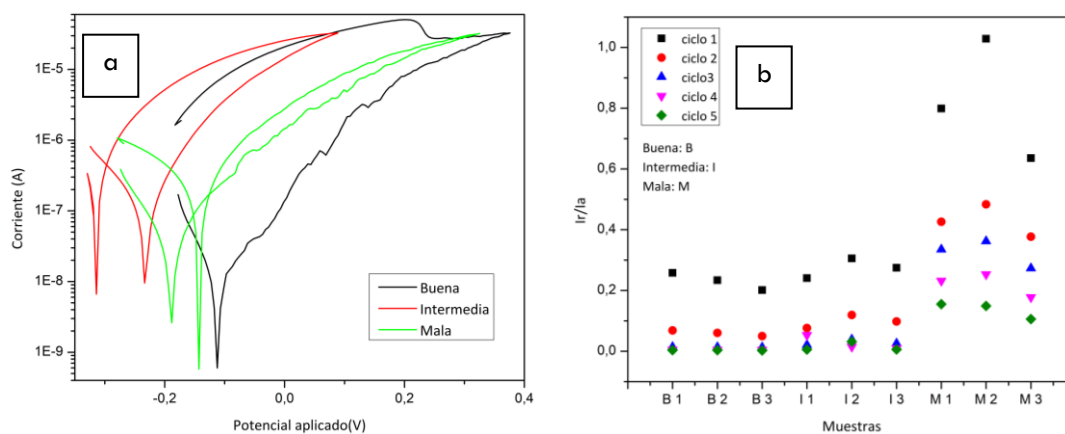


Figura 2: a) Gráfico de curvas CPC ZAC interior as-weld b) Gráfico curvas DL-EPR ZAC interior as-weld.

Estos resultados indican que hasta en la condición aceptable en la escala colorimétrica de los óxidos superficiales, la película no es protectora. Esto justifica la necesidad de evaluar tratamientos superficiales posteriores al proceso de soldadura para mejorar la resistencia a la corrosión. (Que esto último sería como continuaría el trabajo).

Agradecimientos: Departamento de metalografía y microscopía electrónica de INTI, compañeros/as de trabajo, a la universidad y a mi familia.

Referencias

- [1] ASM, Metal Handbook Volume Vol. 13C – Corrosion: Environments and Industries, 2006, pp803-809. (Libro)
- [2] M. Boniardi and A. Casaroli, Stainless steel, Grupo Lucefin Research & Developmente, 2014. (Publicación)
- [3] A. J. Sedriks, Corrosion of stainless steels, John Wiley & Sons, Inc., 1979. (Libro)
- [4] ASM, Metal Handbook Volume Vol. 01 - Properties and Selection Irons, Steels, And High-Performance Alloy,2005, 1085-1086. (Libro)
- [5] AWS, D18.1 Specification for Welding of Austenitic Stainless Steel Tube and Pipe System in Sanitary (Hygienic) Applications. 1999. (Norma)

PATRONES PARA MEDIR ESPESORES DE ÓXIDO Y CONTENIDOS DE HIDRÓGENO MEDIANTE CORRIENTES INDUCIDAS EN TUBOS DE REFRIGERACIÓN DE ZRY-4

L. Cruz Villegas*^(1,2), **L. Mosquera Rodríguez**⁽³⁾, **E. Collados**⁽¹⁾ y **J. Fava**^(1,4)

- (1) Div. IAMEND, Dto. ENDE, Gerencia DEyGV – Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina.
- (2) Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales (ICTM), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Ruta 4, (1832), Lomas de Zamora, Buenos Aires, Argentina.
- (3) Div. Química de Reactores, Dto. Química y Procesos en Instalaciones Nucleares, Gerencia de Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina.
- (4) Facultad Regional de Haedo, Universidad Tecnológica Nacional, Paris 532, (1605), Haedo, Buenos Aires, Argentina.

*lizcruzvillegas@cnea.gob.ar

Tópico: T13 Corrosión y Degradación. **Categoría:** C3

Los componentes del reactor nuclear se encuentran expuestos a condiciones de operación donde la oxidación e hidruración son procesos de gran importancia. Capas de óxido son formadas sobre la matriz metálica y parte del hidrógeno es absorbido por el metal y precipita como hidruros. El espesor de óxido es un parámetro medible y a partir de esta medición se puede cuantificar el estado de degradación. Para ello es necesario contar con patrones con rangos de espesores de óxido y contenidos de hidrógeno conocidos. En este trabajo se presenta la caracterización de patrones fabricados por corrosión acelerada en autoclave en solución 0.3 M de LiOH a 343 CC de muestras de Zry-4 de un tubo refrigerante de la Central Nuclear Atucha I.

En las centrales nucleares, los componentes del reactor están expuestos a condiciones de trabajo que deterioran el material. Las altas temperaturas, la presión, la radiación y las condiciones químicas son los principales factores que limitan la vida útil de estos componentes [1]. Las aleaciones de circonio son ampliamente utilizadas debido a sus propiedades mecánicas, su baja sección de captura neutrónica, alto punto de fusión y buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, la corrosión de estas aleaciones en las condiciones del reactor genera una capa de óxido que crece sobre la superficie de los componentes, lo que afecta sus propiedades de transmisión de calor, sus propiedades mecánicas y reduce el espesor de la matriz metálica. Además, parte del hidrógeno liberado durante el proceso de corrosión es absorbido por el material y precipita como hidruro de circonio cuando se supera la solubilidad sólida terminal del hidrógeno sobre la aleación de base Zr. La presencia de estas partículas de hidruros en las aleaciones de circonio afecta sus propiedades mecánicas y fragiliza el material [1,2]. Por lo tanto, conocer el avance de la corrosión y la formación de hidruros en los componentes del reactor es de gran importancia para evaluar su salud estructural y desempeño en servicio.

Una forma de evaluar el grado de degradación de estos materiales es a través de la medición del espesor del óxido utilizando la técnica de Ensayos No Destructivos (END) por Corrientes Inducidas (CI) [3]. La medición del espesor del óxido por CI es posible mediante la técnica de determinación de espesores de recubrimientos no conductores sobre sustratos conductores no ferromagnéticos, como es el caso del óxido de circonio presente en el ambiente del reactor, ya que no es conductor ($\sigma_{ZrO_2} \approx 1 \times 10^{-8} S/m$), y el sustrato es metálico ($\sigma_{Zry-4} \approx 1.35 \times 10^{-6} S/m$), donde σ es la conductividad eléctrica [4]. Como para cualquier técnica no destructiva, se requiere de patrones de calibración que permitan evaluar los espesores de óxidos y los contenidos de hidrógeno. Estos patrones de calibración deben ser del mismo material y geometría que el elemento a inspeccionar y, además, deben tener el mismo rango de valores del parámetro a medir.

El presente trabajo desarrolla la fabricación y caracterización de patrones de calibración para medir los espesores de óxido y contenidos de hidrógeno en tubos de Zry-4 de los Canales Refrigerantes de la Central Atucha I. Los Canales Refrigerantes son elementos críticos del reactor y se componen por dos tubos de Zry-4, un tubo central y un tubo aislante. El tubo central es el que contiene las vainas de combustibles, y entre el tubo central y las vainas circula el refrigerante; el cual se encarga de absorber la energía resultante de la reacción del combustible para luego transmitirlo al generador de vapor. En los reactores de agua

pesada a presión (PHWR) como el de Atucha I, el refrigerante y el moderador son de agua pesada (D_2O). La temperatura de operación de los tubos se encuentra directamente relacionada a la temperatura del refrigerante, el cual ingresa al reactor a 260 CC y sale a 300 CC por la parte superior luego de haber absorbido la energía del combustible.

Para la fabricación de los patrones de calibración se cortaron 25 probetas del tubo central del canal refrigerante sin irradiar y se las sometió a corrosión acelerada en una solución de LiOH 0.3 M en una autoclave estática a 343 CC en ciclos de 70 horas. De las 25 probetas, 8 se las designo como “grandes” ($30 \times 42 \times 1.7 \text{ mm}^3$) y 17 como “chicas” ($16.8 \times 20 \times 1.7 \text{ mm}^3$). De las probetas grandes, a 7 se les midió el espesor de óxido y se destinaron como patrones; y de las probetas chicas, a 16 se les midió el espesor de óxido y se agruparon de a pares: donde una probeta del par fue destinada como patrón y la otra se utilizó para la caracterización; además una de cada tamaño se mantuvo como blanco sin corroer.

Finalmente, se obtuvieron un total de 7 patrones grandes y 8 patrones chicos, los cuales fueron ensayados a una cantidad de ciclos de autoclave que oscila entre 1 ciclo (70 h) y 7 ciclos (490 h) para los patrones grandes, y entre 1 ciclo (70 h) y 8 ciclos (560 h) para los patrones chicos. Los espesores de óxido obtenidos varían entre 30 y 188 μm para los patrones grandes, y entre 18 y 205 μm para los patrones chicos. Los contenidos de hidrógeno, por su parte, oscilaron entre 423 y 2659 ppm en el caso de los patrones grandes, y entre 287 y 3204 ppm en el caso de los patrones chicos.

La caracterización de las 8 probetas chicas consistió en: análisis por microscopía óptica (MO), donde se analizó la microestructura y distribución de los hidruros; medición del contenido de hidrógeno y oxígeno mediante espectrometría de masa (LECO); y análisis de las fases de hidruros presentes mediante difracción de rayos X (DRX). Además, se cuantificaron y compararon los espesores de óxido calculados por incremento de masa (Δw), los medidos por MO y por CI. Para esta última técnica se utilizó un equipo comercial Fischer DualScope® MP40. La Figura 1 muestra las micrografías de las probetas chicas obtenidas por el microscopio sobre la cara correspondiente al espesor del tubo; y el aspecto y color del óxido sobre las muestras en función de la cantidad de ciclos de ensayos de corrosión.

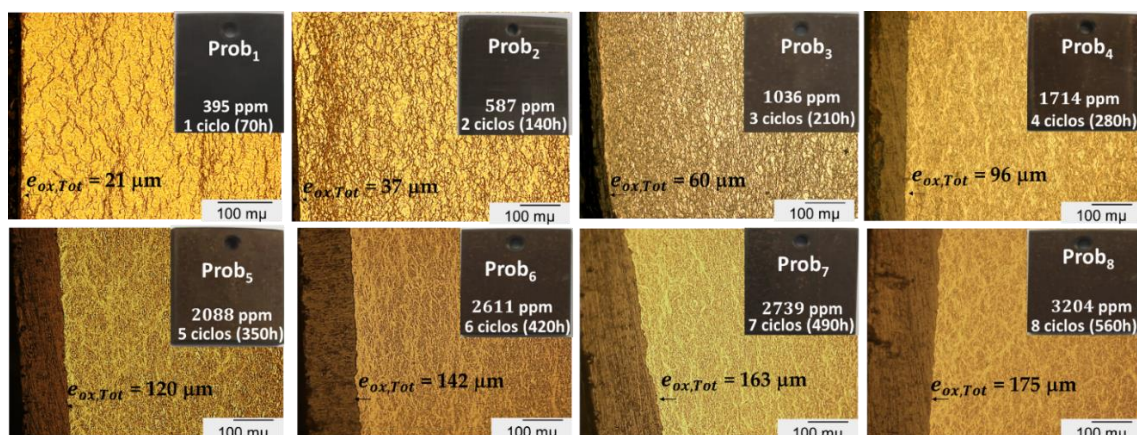


Figura 1. Espesores de óxido, distribución de hidruros y [H]ppm en probetas de Zry-4 corroídas en 0.3 M de LiOH.

De la Figura 1, se observa un crecimiento uniforme del óxido sobre toda la muestra y el aumento de este en función de los ciclos de corrosión. Asimismo, se observa la formación de hidruros con orientación circunferencial en el tubo, cuya proporción aumenta con la cantidad de ciclos de ensayo. Además, se aprecia la formación de “layering” o aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal en las probetas Prob₃, Prob₄, Prob₅, Prob₆, Prob₇ y Prob₈.

Se logró obtener patrones con espesores de óxidos del mismo rango de los que se producen en operación, al igual que los hidruros formados. Se realizaron ciclos de ensayos reproducibles con mínima variabilidad de temperaturas y tiempos. El tipo de óxido formado es similar al que se encuentra en los tubos de los canales de refrigeración. Las mediciones del espesor de óxido mediante CI arrojan valores similares a los medidos por el MO y a los calculados por incremento de masa (Ver Figura 2).

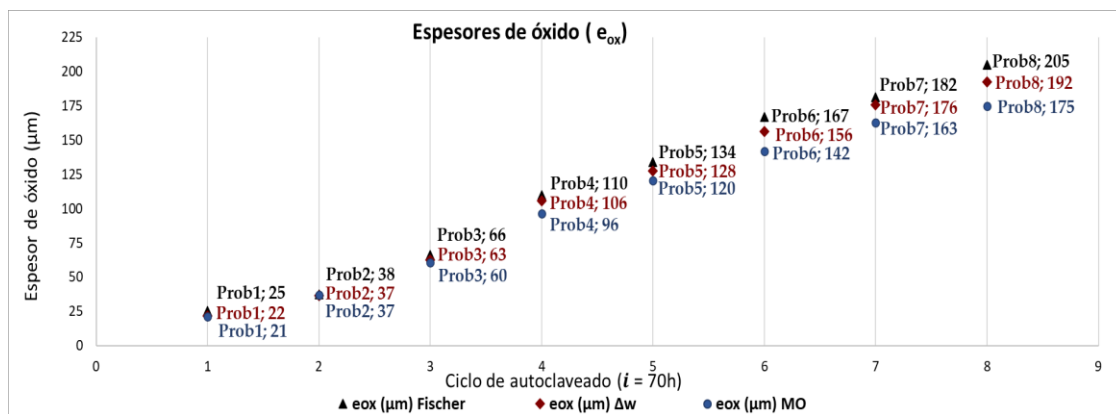


Figura 2. Espesores de oxido medidos por diferentes métodos.

Referencias

- [1] IAEA-TECDOC-996, Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1998. (Paper)
- [2] Cox B, Oxidation and corrosion of Zirconium Alloys, Canada, 1973. (Paper)
- [3] Michael Wright, Eddy Current Testing Technology, Eclipse Scientific Products Inc. ISBN:978-0-9917095-6-4, Ontario, Canada, 2015. (Libro)
- [4] ASM, Metal Handbook, Ohio, 1990. (Libro)

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALEACIONES Zn-Al Y Zn-Mg COMO POTENCIALES MATERIALES METÁLICOS BIODEGRADABLES

A, Román^{*(1,2)}, G, Barrios Igoa^(1,2), E, Ibañez⁽²⁾, C, Méndez y A, Ares⁽²⁾

(1) Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) UNaM – CONICET, Colón 1575, Posadas, Misiones, Argentina,

(2) Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Feliz de Azara 1552, Posadas, Misiones, Argentina,

*Correo Electrónico (autor de contacto): roman.alejandrasilvina@gmail.com

Tópico: T13 Corrosión y Degradación, **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

En el presente trabajo se caracteriza electroquímicamente in vitro aleaciones Zn-Al y Zn-Mg con potenciales aplicaciones como materiales metálicos biodegradables. Se realizaron ensayos electroquímicos en aleaciones con las siguientes composiciones: Zn-1% Al, Zn-4% Al, Zn-0,8% Mg y Zn-1% Mg. El medio empleado para los análisis fue solución salina tamponada con fosfato (PBS) con pH 7,4 y a temperatura controlada de 37°C. Se encontró que la adición de los elementos aleantes al Zn, mejoran su resistencia frente a la corrosión en el medio que simula entorno corporal. La aleación Zn-4% Al presentó el mejor comportamiento electroquímico para ser empleado como material metálico biodegradables.

Los materiales metálicos biodegradables están a la vanguardia del interés con un amplio potencial en aplicaciones clínicas que incluyen la regeneración de tejidos, implantes óseos, dispositivos de cierre de heridas y stents cardiovasculares. De manera particular, los materiales biodegradables a base de Zn han ganado una atención significativa y se consideran la próxima generación de biomateriales metálicos biodegradables para aplicaciones biomédicas. Sin embargo, las propiedades mecánicas del Zn puro no son suficientes para satisfacer los requisitos de soporte de carga, por lo que es necesario recurrir a elementos de aleación. Además, la incorporación de elementos aleantes podría mejorar las tasas de degradación, permitiendo conservar las propiedades mecánicas el tiempo requerido para que finalice el proceso de curación.

En consecuencia, el objetivo del presente trabajo es caracterizar electroquímicamente in vitro aleaciones Zn-Al y Zn-Mg con potenciales aplicaciones como materiales metálicos biodegradables.

Se obtuvieron aleaciones con las siguientes composiciones: Zn-1% Al, Zn-4% Al, Zn-0,8% Mg y Zn-1% Mg. Para caracterizar el comportamiento de las aleaciones base Zn se utilizaron técnicas electroquímicas: curvas de polarización potenciodinámica y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIE). Los ensayos electroquímicos se realizaron en un medio que simula el entorno corporal: solución salina tamponada con fosfato (PBS) con pH 7,4 y a temperatura controlada de 37°C.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas. En general, las aleaciones presentan un potencial de corrosión (vs ECS), E_{corr} , menos noble que el material puro. Además, se observa que las aleaciones presentan menores densidades de corriente, I_{corr} , y menores velocidades de corrosión, V_{corr} que el Zn puro. Para el sistema Zn-Al, se evidencia que al aumentar el contenido de Al, disminuyen los valores de I_{corr} , y V_{corr} . En cuanto al sistema Zn-Mg, el material que presentó la menor velocidad de corrosión es el Zn-0,8% Mg. Los parámetros electroquímicos se encuentran en el orden de los valores publicados para aleaciones base Zn conteniendo Al o Mg, evaluadas como materiales biodegradables [1–4]. La aleación que presentó la menor velocidad de corrosión fue el Zn-4% Al.

	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/año)
Zn	-941	21,00	0,240
Zn-0,8% Mg	-883	9,875	0,113
Zn-1%Mg	-982	19,10	0,219
Zn-1% Al	-1034	7,88	0,090
Zn-4% Al	-1037	7,52	0,086

Tabla 1: Parámetros electroquímicos de los materiales estudiados.

En la Figura 1 se muestra los espectros de impedancia obtenidos. Los mismos se ajustaron con el circuito $R_{\Omega}(Q_f(R_f(R_{dl}Q_{dl})))$, que se muestra en la Figura 2. El significado de los elementos es: R_{Ω} representa la resistencia de la solución, R_f y Q_f corresponden a la resistencia y al elemento de fase constante de la solución dentro de los poros de la película que forman los productos de corrosión respectivamente, y R_{dl} y Q_{dl} representan la resistencia y la capacitancia eléctrica de doble capa entre la superficie de la muestra y el medio de prueba, respectivamente [1,4]. Al observar el diámetro de los semicírculos capacitivos, es evidente que las aleaciones presentan mayor resistencia a la corrosión que el Zn puro. Nuevamente se observa que la mayor resistencia corresponde al Zn-4% Al. En cuanto al sistema Zn-Mg, se mantiene la tendencia observada para las curvas potenciodinámicas; la aleación con menor contenido de Mg presenta mayor resistencia a la corrosión.

Entre las aleaciones evaluadas, la aleación Zn-4% Al presentó la mayor resistencia a la degradación en solución PBS.

Se concluye que el agregado de Al y Mg como aleantes del Zn, mejoran su comportamiento electroquímico en solución que simula entorno corporal. En consecuencia, se considera que las aleaciones Zn-Al y Zn-Mg exhiben un gran potencial como nuevos tipos de materiales metálicos biodegradables.

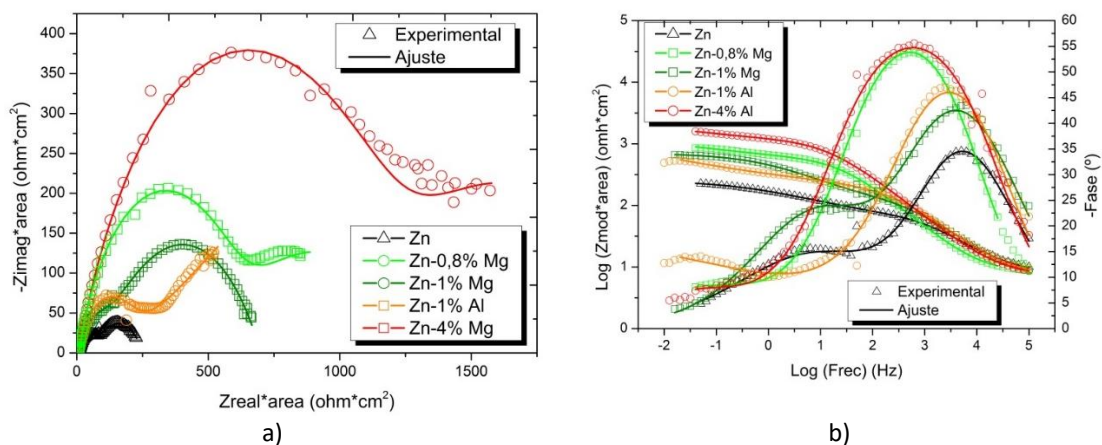


Figura 1: Espectros de Impedancia de las aleaciones base Zn en PBS: a) Diagramas de Nyquist, b) Diagramas de Bode.

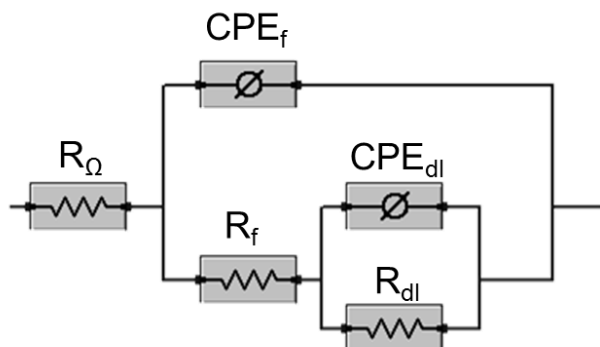


Figura 2: Circuito equivalente empleado para el ajuste de los datos experimentales.

Referencias

- [1] X, Tong, L, Zhu, K, Wang, Z, Shi, S, Huang, Y. Li, et al., Impact of gadolinium on mechanical properties, corrosion resistance, and biocompatibility of Zn-1Mg-xGd alloys for biodegradable bone-implant applications, *Acta Biomaterialia* 142, 2022, 361–373.
- [2] C, Wang, H, T, Yang, X, Li, Y, F, Zheng, In Vitro Evaluation of the Feasibility of Commercial Zn Alloys as Biodegradable Metals, *Journal of Materials Science & Technology* 32, 2016, 909–918.
- [3] C, Liu, Y,,Li, Q, Ge, Z, Liu, A, Qiao, Y, Mu, Mechanical characteristics and in vitro degradation of biodegradable Zn-Al alloy, *Materials Letters* 300,2021, 30–33.
- [4] A, Marquina, E, Jim, Zn-Mg and Zn-Cu alloys for stenting applications: From nanoscale mechanical characterization to in vitro degradation and biocompatibility, *Bioactive Materials* 6, 2021, 4430–4446.



FALLA PREMATURA DE UN ACUMULADOR DE ENERGIA SOLAR TÉRMICA AEST

Julio Costa*⁽¹⁾, **Jorge Baldo**^(1,2), **Juan Carlos Gozalvez**^(2,3), **Alejandro Domínguez**^(2,4)

- (1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
(2) Departamento de Materiales Centro, Sub-Gerencia Operativa Región Centro, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Ciudad Universitaria, Avda. Vélez Sarsfield 1561, Córdoba, Argentina.
(3) Departamento de Mecánica Centro, Sub-Gerencia Operativa Región Centro, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Ciudad Universitaria, Avda. Vélez Sarsfield 1561, Córdoba, Argentina.
(4) Departamento de Materiales, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ingeniería, Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Ciudad Universitaria, Avda. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (Julio Costa): jcosta@inti.gob.ar

Tópico T13 Corrosión y degradación. **Categoría:** C4 Trabajos profesionales, de investigación o desarrollo, realizados por jóvenes profesionales que no se encuentren realizando un estudio de posgrado.

El trabajo realizado es un análisis de falla de un AEST, construido con chapa de acero inoxidable. Luego de observar pérdidas de agua del tanque, se inspeccionó internamente apreciando zonas corroídas con numerosas fisuras en zonas deformadas y uniones soldadas. Se extrajeron muestras que fueron analizadas para caracterizar el acero inoxidable, productos de corrosión y morfología de ataque. Además, se calcularon las tensiones residuales en las zonas deformadas, concluyendo que la falla prematura fue por corrosión bajo tensión, provocando fisuras en zonas más tensionadas, en un medio corrosivo por cloruros, pH ligeramente ácido y temperaturas entre el ambiente y 90°C.

El equipo sujeto al análisis es un acumulador de energía solar térmica EST de uso domiciliario, de 200 litros de capacidad (Figura 1), el cual estuvo trabajando durante cuatro años en forma continua, quedando fuera de servicio por tratarse de un tipo de deterioro/daño que no tiene reparación, este equipo fue utilizado para calentar agua desde la temperatura ambiente hasta 90°C máximo, con agua de red provisto por una empresa de la provincia de Córdoba, luego de aprox. dos años se produjo una importante reducción en el rendimiento del equipo, evidenciado por una disminución en la temperatura de salida del acumulador, recién al cuarto año comenzó a presentar pequeñas pérdidas a través del material aislante y luego de un mes manifestó una fuga masiva próximo a uno de los cabezales del tanque.

Después de detectadas las pérdidas, se removió parcialmente la cobertura metálica exterior y el material aislante térmico, apreciando una gran cantidad de agua que fluía de manera continua desde diversas partes del acumulador. Luego de desmontar el equipo (Figura 2), se observó una importante deformación a lo largo de la soldadura longitudinal del cuerpo cilíndrico apreciando cerca del cordón transversal una fisura pasante de más de 10 cm de longitud (Figura 3) y numerosas fisuras pasantes en varias zonas deformadas del tanque (Figura 4) registradas mediante la técnica de líquidos penetrantes [1].



Figura 1: Acumulador de energía solar térmica AEST de 200 lts.



Figura 2: cuerpo del tanque sin la cobertura y material aislante.



Figura 3: fisura adyacente a la soldadura longitudinal del cuerpo



Figura 4: fisuras sutiles ramificadas y pasantes.

Se realizó un análisis químico, ensayo de tracción y análisis metalográfico para conocer la composición química, las propiedades mecánicas y la microestructura del material, determinando que se trata de una chapa de 0,4 mm. de espesor, deformada en el sentido de laminación, de acero inoxidable austenítico del tipo 304L (Low carbon), con uniones soldadas por arco plasma PAW.

Mediante la sonda de electrones del microscopio electrónico de barrido MEB, se efectuó un microanálisis por energía dispersa de rayos X EDAX de los productos de corrosión depositados en las zonas dañadas cercanas a las fisuras, determinando en particular la presencia de cloro Cl, otros componentes de la solución S, Na, K, Ca, Al, Si [2] y los elementos del acero inoxidable Fe-Cr-Ni.

Mediante un análisis metalográfico se pudo apreciar la microestructura del acero inoxidable, tratándose de granos austeníticos, equiaxiados y maclados, y determinar el mecanismo de deterioro que afectan a los acumuladores de energía solar térmica [3] corroborando que las fisuras son transgranulares y ramificadas, típicas de los aceros inoxidables austeníticos en medios con presencia de cloruros [4] en soluciones ácidas [5].

Utilizando el método por elementos finitos se calcularon los niveles de tensiones actuantes por presión interior y además se determinaron las tensiones residuales [6] en una de las zonas con deformaciones (Figura 5).

$\sigma = \frac{P \cdot r}{e}$ $= \frac{0,02 \cdot 180}{0,4}$ <p>Presión interna</p>	$P_{crit} = \frac{E \cdot e^3}{4 \cdot (1 - \mu^2) \cdot r^3}$ $= \frac{189000 \cdot 0,4^3}{4 \cdot (1 - 0,3^2) \cdot 180^3}$ <p>Presión crítica de pandeo</p>	<p>Módulo de elasticidad E= 189.000 MPa Resistencia a la fluencia $\sigma_{0,2}$ = 300 MPa Coeficiente de Poisson = 0,3</p>
--	--	--

La tensión actuante, considerando la presión hidrostática causada por 2 metros de altura de columna de agua, resultó de 9,0 MPa y la presión crítica de pandeo del cilindro fue de 0,00057 MPa, apreciando que los niveles de tensiones por presión interior no son significativos y que la presión crítica de pandeo es muy baja, por tal motivo presiones muy pequeñas serían capaces de producir pandeo y posterior deformación plástica en el material del acumulador. Con la finalidad de determinar los niveles de tensiones residuales en la zona de la soldadura circunferencial del cuerpo cilíndrico, se realizó un modelo de elementos finitos de la chapa de acero inoxidable austenítico tipo 304, a la cual se le produjo una deformación plástica similar a la observada en la zona mencionada, utilizando elementos tipo cáscara y definiendo al material un comportamiento elastoplástico. Como carga, se aplicó una presión sobre la chapa, de manera que esta copie la forma de la superficie rígida, y luego se retiró la presión y se desactivaron los contactos, de manera que la chapa se recupere elásticamente, determinando que las tensiones residuales son de 300 MPa.

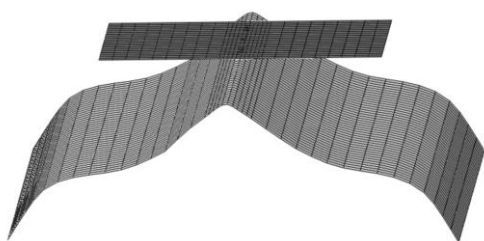


Figura 5: a modelo elementos finitos

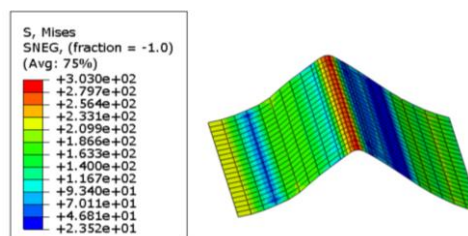


Figura 6: tensiones residuales

Según lo indicado en API 571 (Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry), los componentes sometidos a niveles altos de tensiones, o trabajados (deformados) en frío, son muy susceptibles a la aparición de fisuras por corrosión bajo tensión. Este sería el caso para las deformaciones observadas en el acumulador.

Si bien el espesor del material resultaría apto para soportar las presiones internas con bajos niveles de tensiones, dicho espesor no provee suficiente rigidez para evitar la creación de deformaciones plásticas debidas a inestabilidad elástica y posterior colapso plástico. Luego, estas deformaciones proporcionarían niveles de tensiones de tracción suficiente para favorecer, simultáneamente en un medio agresivo [6], la aparición de fisuras por corrosión bajo tensión SCC en los aceros inoxidables austeníticos del tipo 304L, en presencia de cloruros Cl⁻, a temperaturas entre el ambiente y 90°C y en soluciones ácidas.

Agradecimientos: Los autores quieren agradecer y expresar su reconocimiento a las siguientes personas del INTI Córdoba: ing. Leda Lirio, Lic. Melina Angelelli y Tec. Pablo Escalante del Laboratorio Químico, Tec. Germán Maurigh de Ensayos Mecánicos, Tec. Ciro Vazquez, Tec. Luis Arreguy y tec. Fernando Almada del Taller y al becario Sergio Farías alumno de ingeniería Metalúrgica.

Referencias

- [1] J. Gozalvez, Módulo “Inspección con ensayos no destructivos del Código NBIC” del Curso de Inspección de Calderas y Recipientes a Presión desarrollado por el INTI del Programa de la Junta Nacional de Calderas y Recipientes a Presión, 2017.
- [2] J. Baldo, Módulos “Mecanismo de Deterioro” y “Tratamiento de agua en calderas” del Curso de Inspección de Calderas y Recipientes a Presión organizado por el INTI del Programa de la Junta Nacional de Calderas y Recipientes a Presión, 2017.
- [3] A. Domínguez y J. Baldo, “Mecanismos de deterioro en acumuladores de Energía Térmica Solar EST”, Seminarios INTI organizado con la Cámara Argentina de Fabricantes de Equipos de Energía Solar Térmica CAFEEST y con CADIEC, Córdoba, 2020.
- [4] J. Baldo, “Evaluación a la susceptibilidad de los materiales a la corrosión bajo tensión”, III Jornadas AAC-SAM, Santa Fe, 1986.
- [5] N. Platts, R. Adams, “Review of SCC in low chloride environments relevant to HAST”, Research Report RR902, 2011.
- [6] R. Nishimura, “SCC Failure Prediction of Austenitic Stainless Steels in Acid Solutions”, Corrosion Vol.46, N°4, 311-318, 1990, NACE.



EFFECTO DE LA CORROSIÓN EN BARRAS DE ACERO DUAL PHASE UTILIZANDO EL MÉTODO DE SUMERSIÓN SALINA Y SECADO AL AIRE DE LA NORMA DIN – EN 990

H.M. Baeza⁽¹⁾, **G. Lombardo**⁽¹⁾, **A.A. Mateos**⁽¹⁾ y **M.J. Castillo**^(1,2)

(1) Laboratorio de ensayos de materiales y estructuras (LEMEJ) – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires – CIC, Junín, Argentina.

(2) DEYTEMA – Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

hmbaeza@comunidad.unnoba.edu.ar

Tópico: T13 Corrosión y degradación. **Categoría:** C1 Trabajos realizados por uno o más estudiantes de grado.

En el presente trabajo se realizaron ensayos de corrosión en aceros Dual Phase obtenidos a partir de barras comerciales, utilizando el método de sumersión salina y secado al aire según norma DIN EN 990:2003-01. El objetivo de esta experiencia es analizar el comportamiento a la corrosión de los aceros obtenidos con respecto a las barras comerciales comúnmente utilizadas en la industria de la construcción para el conformado de refuerzos de hormigón.

Introducción

En los últimos años, los aceros avanzados de alta resistencia (AHSS: Advanced High Strength Steel) se han implementado ampliamente en la industria automotriz debido a su alta resistencia y tenacidad, permitiendo disminuir considerablemente el peso de los componentes. Entre los AHSS, se encuentran los aceros de doble fase (DP: Dual Phase), caracterizados por su elevada resistencia y ductilidad. Las propiedades mecánicas de los aceros DP pueden ser controladas a través de la variación de su fracción en volumen de martensita y ferrita en su composición microestructural^[1]. A pesar de sus potenciales ventajas, el estudio y desarrollo de aceros DP para su aplicación en la industria de la construcción ha sido escaso. En la industria de la construcción, los productos de barras de acero de mayor aplicación son las ATR 500, ADN 420 S y AL 220, ya sea siendo utilizadas como el elemento principal de refuerzo o como parte del conjunto resistente (mallas conformadas). Particularmente, las barras ATR 500 se encuentran disponibles comercialmente en mallas de acero electrosoldadas y sus propiedades mecánicas se rigen bajo norma IRAM/IAS U 500-26:2016^[2]. Uno de los principales problemas de esta industria es el deterioro de las estructuras de hormigón armado debido a la corrosión que se presenta en las barras de refuerzo. Este fenómeno afecta la vida útil de la estructura de hormigón debido a la disminución de sección provocada por la pérdida de masa en los refuerzos, afectando así al comportamiento mecánico del conjunto. Estos productos de la corrosión poseen un volumen superior al del acero, generando esfuerzos internos que producen el agrietamiento y la disminución de la adherencia del hormigón con los refuerzos. Por tal motivo, resulta necesario conocer el comportamiento ante la corrosión de las diferentes composiciones microestructurales de los aceros DP. Diversos estudios han demostrado que estos aceros son capaces de resistir fenómenos de corrosión gracias a la distribución de fases en su microestructura^{[3][4][5]}. Esto puede deberse a que la microestructura obtenida después del tratamiento térmico permite la formación de una matriz de ferrita dúctil que rodea a la fase de martensita dura. El objetivo de esta experiencia es analizar el comportamiento a la corrosión de los aceros obtenidos con respecto a las barras comerciales comúnmente utilizadas en la industria de la construcción para el conformado de refuerzos de hormigón.

Materiales y métodos

A partir de experiencias previas y mediante la realización de tratamientos térmicos intermedios, se seleccionaron 4 condiciones que permitieron obtener barras de acero DP que cumplan con la norma aplicable^{[6][7][8][9]}. Los tratamientos térmicos fueron realizados sobre barras de acero ADN 420 S y AL 220, manteniendo como referencia las barras ATR 500. Adicionalmente, sobre una muestra se realizó un tratamiento de revenido. Los ensayos de corrosión se llevaron a cabo sobre 7 barras de 250 mm de longitud. Las propiedades mecánicas de las mismas se presentan en la Tabla 1. Para la confección de las

probetas de corrosión, cada barra fue seccionada en la mitad, obteniendo así, 14 probetas de 125 mm cada una para la ejecución de los ensayos (dos probetas por condición). Los ensayos de corrosión se realizaron siguiendo la metodología indicada en la norma DIN EN 990:2003-01^[10]. Se empleó el método 2 “Prueba de corta duración con humectación alterna en solución de cloruro de sodio y secado al aire”, la cual consiste en 10 ciclos de inmersión de las probetas en una solución acuosa de NaCl al 3 % en masa durante 2 horas y posterior secado con un tiempo que puede variar entre 70 horas y 7 días. Por otro lado, y según lo indicado por la norma se aplicó, se mantuvieron 14 probetas testigos, las cuales fueron expuestas al aire. De cada una de las probetas se calculó un diámetro equivalente a partir del volumen obtenido empleando el Principio de Arquímedes, y así determinar el área superficial utilizada en el cálculo de la velocidad de corrosión. Al finalizar los 10 ciclos de corrosión, las probetas se sometieron a un procedimiento de limpieza siguiendo la norma ISO 8407^[11]. El procedimiento inicia con un cepillado suave de las probetas con un cepillo de cerdas metálicas. Luego se realiza una inmersión de las piezas durante 30 minutos en un baño a 85°C utilizando una disolución limpiadora, elaborada con 50 g de hidróxido de sodio, 200 g de zinc granulado y agua destilada hasta completar 1000 ml. Una vez finalizado el baño, se limpian las piezas con agua, etanol y secado. Por último, las probetas son pesadas en una balanza con precisión de 1mg. Este procedimiento de limpieza se repite hasta que las muestras presenten un peso constante, registrando el peso de todas las muestras. Una vez determinada la pérdida de masa del metal, y conociendo el área superficial, se calculó la velocidad de corrosión expresada en términos de longitud, ecuación 1b^[12].

$$a) \quad R_c = \frac{\text{Pérdida de masa}}{\text{Área de la muestra}} \left(\frac{gr}{m^2} \right) \quad b) \quad R_c' = \frac{R_c \left(\frac{gr}{m^2} \right)}{\text{Densidad del material} \left(\frac{gr}{m^3} \right)} (m)$$

Ecuación 1: Velocidad de corrosión.

Resultados

En la Tabla 1 se presentan los resultados del ensayo de corrosión de las probetas sometidas, junto con sus propiedades mecánicas.

PROBETA	T° de T.T	Tiempo de mantenimiento (min)	Tipo de enfriamiento	Ferrita (%)	Martensita (%)	Rp (Mpa)	Rm (Mpa)	A (%)	HV	Área total a corrosión (mm2)	Velocidad de corrosión (µm)
ATR 500	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	709	784	7,2	231	3345,6	6,92
ADN 420 S	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	529	612	17,4	158	3330,79	6,31
AL 220	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	343	460	21,7	128	3411,39	6,53
ADN 420 S 770	770 °C	30	Agitación con agua	55	45	662	1102	4	340	3325,21	7,47
ADN 420 S 790*	790 °C	30	Agitación con agua	28	72	689	1140	6,3	353	3274,94	7,34
AL 220 850	850 °C	30	Agitación con agua	58	42	528	756	6,7	238	3383,99	6,76
AL 220 870	870 °C	30	Agitación con agua	57	43	661	800	5,8	248	3370,81	6,17

* Con tratamiento térmico adicional de revenido a 200 °C, 10 minutos, horno abierto.

Tabla 1: Resumen de resultados.

En la Figura 1 se presentan las velocidades de corrosión de cada una de las condiciones estudiadas.

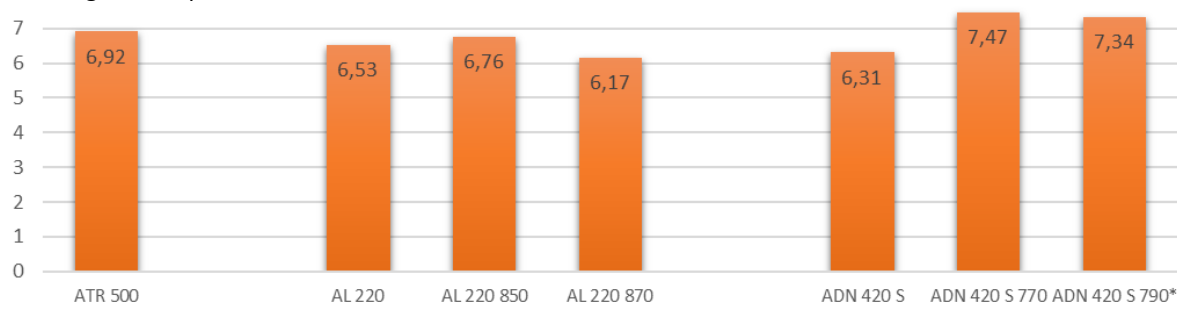


Figura 1: Velocidad de corrosión.

Discusión y conclusiones

El acero DP AL 850 posee propiedades mecánicas comparables al ATR 500 y un comportamiento similar frente a la corrosión, pero con una mejor relación de endurecimiento Rm/Rp. En general, se puede observar que la presencia de martensita en la microestructura se relaciona con una velocidad de corrosión mayor respecto a la microestructura ferrítica de los aceros base.

Referencias

- [1]. T. Kumar Pal, K. Bhowmick. Resistance spot welding characteristics and high cycle fatigue behavior of DP 780 steel sheet. Journal of materials and engineering and performance 2012;21(2): 280-285.
- [2]. IRAM/IAS U 500-26:2016. Alambres de acero para armadura en estructuras de hormigón.

- [3]. Covarrubias Alvarado, O., Rodríguez López, P. Propiedades de resistencia a la corrosión de aceros aleados al Si embebidos en mortero. *Ciencia UANL*, Vol. IV, No. 2, 2001.
- [4]. Hamzah, E., Guan, G. C., Abd Rahman, I., Ismail, M. Corrosion performance of dual-phase steel embedded in concrete. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, Volume 35, Number 2B, octubre 2010.
- [5]. Caprili, S., et al. New generation of high-ductile Dual-Phase steel reinforcing bars. *Construction and Building Materials* 179 (2018) 66–79.
- [6]. Casallo, M. J., Mateos, A. A., Lombardo, G., Svoboda, H. Tratamientos térmicos para la obtención de aceros dual phase. *Congreso Internacional de Soldadura*. Mayo 2021.
- [7]. Mateos, A. A., Lombardo, G. Análisis de las propiedades mecánicas de aceros Dual Phase obtenidos a partir de productos de barras comerciales. *XXVIII Jornada de Jóvenes Investigadores*. Noviembre 2021.
- [8]. Casallo, M. J., Mateos, A. A., Svoboda, H. Caracterización de aceros dual phase para su utilización como barras en refuerzo de hormigón. *SAM CONAMET*. Mayo 2022.
- [9]. Casallo, M. J., Mateos, A. A., Trope, V., Svoboda, H. Desarrollo de mallas electrosoldadas de alta resistencia para refuerzo de estructuras de hormigón. *Revista SAM*, N°2, p.07-12. 2019.
- [10]. DIN EN 990:2003-01. Test methods for verification of corrosion protection of reinforcement in autoclaved aerated concrete and lightweight aggregate concrete with open structure.
- [11]. International Organization for Standardization. (2021). Corrosion of metals and alloys — Removal of corrosion products from corrosion test specimens. (ISO 8407).
- [12]. Querol Marín, M. Estudio comparativo de la normativa existente para la evaluación del grado y velocidad de corrosión en aceros para la construcción. *Tesina de especialidad*. Universitat Politècnica de Catalunya. Junio 2011.



**8vo. Encuentro de
Jóvenes Investigadores en
Ciencia y Tecnología
de Materiales**